

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-507724

(P2001-507724A)

(43) 公表日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-リ-ト* (参考)

C 1 0 M 173/02

C 1 0 M 173/02

133/16

133/16

137/00

137/00

/ C 1 0 N 40:20

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全130頁)

(21) 出願番号 特願平10-511960
 (86) (22) 出願日 平成9年8月29日 (1997.8.29)
 (85) 翻訳文提出日 平成11年2月26日 (1999.2.26)
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 7 / 1 5 2 4 1
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 0 8 9 1 9
 (87) 国際公開日 平成10年3月5日 (1998.3.5)
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 0 2 4 , 9 7 6
 (32) 優先日 平成8年8月30日 (1996.8.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ソリュティア・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、ミズーリ・63168-6760、
 セント・ルイス、オリブ・ブルバード・
 10300
 (72) 発明者 カロタ、デニス・ジエイ
 アメリカ合衆国、ミズーリ・63026、フエ
 ントン、グリーン・ミスト・ドライブ・
 1308
 (72) 発明者 チョウ、ユエチン
 アメリカ合衆国、ミズーリ・63017、チエ
 スターフィールド、プランチポート・ドラ
 イブ・315
 (74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規水溶性金属工作液

(57) 【要約】

本発明は新規水溶性金属工作用液体組成物、金属工作のためのその使用、前記組成物を使用した金属工作方法及び金属工作製品に関する。より詳細には、本発明は潤滑剤を必要とする切削、研削、付形及び他の金属工作作業で有用な液体組成物に関する。本発明では異なる群を表すものとして「第1群A」及び「第2群B」なる用語を使用するが、成分の使用順序や選択は特に指定せず、任意組み合わせ又は順序で使用できる。本発明の液体組成物は更に、既存の油性液体よりも腐食防止性に富み、環境にやさしい。本発明によると、第1群Aから選択される少なくとも1種の成分と、場合により第2群Bから選択される1種以上の成分を含み、好ましくは残余を水及び他の(任意)微量成分とするほぼ無臭で実質的に腐食を発生しない水溶性金属工作液が発見された。A群成分とB群成分を併用すると、A群及びB群の両者の部分を含む組成物は一般に高性能を提供する。

【特許請求の範囲】

1. アミド；ポリアミド；アミノ酸、塩及びエステル；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えば C_1 - C_{20} アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数 1 ～ 6 のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し 2-ヒドロキシ酪酸と 3-ヒドロキシ酪酸は含まない）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；ケト酸、塩及びエステル；アミン置換有機酸又はその塩；スルホン酸及び塩、アミノ酸、塩及びエステル；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド又はポリスルフィドから選択される硫黄化合物；メルカプトカルボン酸、塩又はエステル；置換アミノ酸、塩又はエステル；有機スルホン酸；硫化ナトリウム又は硫化カリウム；硫化水素ナトリウム又は硫化水素カリウム；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される 1 種以上の部分を含む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される 1 種以上の部分と、更にス

ルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、カルボン酸エステル、ケトン、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第 1 群（A）から選択される 1 種以上の水溶性成分と、場合により、

リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第 2 群（B）から選択される 1 種以上の成分を含み、相乗潤滑又は付加機能効果を提供する潤滑機能有効量の液体潤滑剤組成物を潤滑剤として金属又は金属工作用工具又はその両者に提供することを特徴とする金属工作用組成物。

2. 前記組成物が該組成物とその成分の会合又は被工作金属もしくは金属工作用工具もしくはその両者への前記組成物の施用による反応生成物を含む請求項 1 に記載の組成物。

3. 潤滑剤が極圧、境界潤滑剤、単純膜もしくは耐摩耗又はその組み合わせから構成される群から選択される潤滑性をもつ請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

4. 前記潤滑剤が極圧潤滑剤であり、前記A群成分が例えばC₁~C₂₀アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化され

ていない炭素原子数1~6のモノカルボン酸、塩及びエステルであり、但し2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸は含まず、A群は2-ヒドロキシ酪酸又は3-ヒドロキシ酪酸を含まない請求項3に記載の組成物。

5. 前記潤滑剤が極圧潤滑剤であり、前記(A)群成分が化学構造R₁COOH

〔式中、R₁はR_aOR_b（式中、R_aはC₆₋₂₀直鎖又は分枝鎖アルキルであり、R_bはC₁₋₆直鎖又は分枝鎖アルキレンである）又はR_cSR_d（式中、R_cはC₁₋₂₀アルキルであり、R_dはC₁₋₆アルキレン又はヒドロキシアルキレンである）〕をもつ請求項3に記載の組成物。

5. 前記カルボン酸が2個以上のカルボン酸部分を含む請求項1又は2に記載の組成物。

6. 前記カルボン酸がカルボン酸基を含む反復単位をもつポリマーである請求項6に記載の組成物。

7. 前記A群成分がアミド又はポリアミドであり、該ポリアミドが2個以上のアミド基を含む分子であるか又はアミド基を含む反復単位をもつポリマーである請求項1又は2に記載の組成物。

9. 前記ポリアミドがアミド基を含む反復単位をもつポリマーであるか、又は前記アミドもしくはポリアミドが夫々水溶性ア

ミドもしくは水溶性ポリアミドである請求項6に記載の組成物。

10. 前記アミドが式：

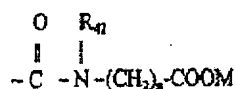


〔式(V)中、R₇、R₈及びR₉は独立してアルキル、官能化アルキル、アリール、官能化アリール、アルキルもしくはアリール基を含む官能基、NH₂、NHR₁₀又はNR₁₁R₁₂であり、R₁₀、R₁₁及びR₁₂は独立して同一又は異なり、水素、アルキル、官能化アルキル、アリール又は官能化アリール基であり、但しR

R_8 と R_9 はポリエチレンジミン以外のものであり、 R_7 が $\text{MOOC}(\text{CH}_2)_8-$ であるとき、 R_8 と R_9 は C_{1-4} ヒドロキシアルキル以外のものであり、 R_7 が C_{12-1} アルキルであるとき、 R_8 と R_9 はヒドロキシエチル以外のものである。更に、 R_8 と R_9 の一方がHであり、他方が C_{2-30} アルキルであるとき、 R_7 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 又はオルトカルボキシフェニルから選択することができず、 R_8 又は R_9 の一方がHであり、他方が $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ であるとき、 R_7 は炭素原子数8~22のアルキル基以外のものである」により表され、窒素が置換していてもよい化合物又はその塩である請求項9に記載の

組成物。

11. 前記アミドが



(式中、 n は独立して2~10の整数であり、 $\text{R}_{4n} = \text{H}$ 又は $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル

である)である請求項10に記載の組成物。

12. 前記アミドがアスパラギン、マレアミン酸、尿素、ピウレット、ポリアスパラギン、グルタミン、ポリ尿素、N, N-ジメチルアセトアミド、オレオアミド、グアニジン、ピログルタミン酸、ポリアタリルアミド及びポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、塩及びその混合物から構成される群から選択される請求項9に記載の組成物。

13. 前記アミドがアスパラギン、マレアミン酸、尿素、ポリアスパラギン、グルタミン、ピログルタミン酸、ポリアクリルアミド及びポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)又はその塩から構成される群から選択される請求項9に記載の組成物。

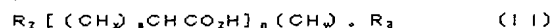
14. 前記A群成分が式:



(1)

「式(1)中、 R_1 は水素、 C_{1-6} アルキル、 R_6OR_6 (式中、

R_1 は C_{1-20} 直鎖又は分枝鎖アルキルであり、 R_2 は C_{1-6} 直鎖又は分枝鎖アルキレンである)又は R_2SR_3 (式中、 R_2 は C_{1-20} アルキルであり、 R_3 は C_{1-6} アルキレン又はヒドロキシアルキレンである)である]及び



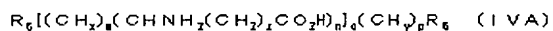
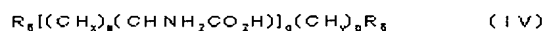
〔式(11)中、 R_2 及び R_3 は独立して同一又は異なり、独立して水素、酸素、又はアルキル及び/又はアリール、メルカプト、チオもしくはジチオ有機部分、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アルケニルもしくはアルコキシ、アルコキシアルキルもしくは芳香族を含む有機基であり、 x 及び y は1又は2の数であり、 m は0〜約40であり、 o は0〜約18であり、 n は1〜約5、000又は7,000以上であり、 m 、 n 及び o は独立した整数であり、但し R_1 は3-カルボキシプロピル又はカルボキシメチル置換アルキル以外のものである〕により表されるその酸又は塩としてのカルボン酸である請求項1又は2に記載の組成物。
15. 前記カルボン酸がN-ホスホノメチルグリシンと水溶性塩及びエステル；乳酸、ギ酸、グリコール酸、グリオキシル酸、グリセリン酸、オクチルチオ酪酸、オクチルチオプロパン酸、

オクチルオキシプロパン酸、デシルオキシプロパン酸、ドデシルオキシプロパン酸、4-メチルチオ-2-ヒドロキシ酪酸とその塩及びエステル並びにその混合物から構成される群から選択される請求項13に記載の組成物。

16. 前記カルボン酸がポリアクリル酸、ブタンテトラカルボン酸、酪酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、ウンデカンジオン酸、プロパントリカルボン酸、酒石酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、イタコン酸、シトラコン酸、酒石酸、リンゴ酸、アコニット酸、ブラシル酸及びトリカルボキシヘキサンとその塩及びエステルから構成される群から選択されるポリカルボン酸である請求項13に記載の組成物。

17. 前記成分がアミノ酸又はその塩である請求項1又は2に記載の組成物。

18. 前記アミノ酸がカルボン酸基とアミン基を少なくとも各1個ずつ含む天然アミノ酸及び合成化合物の両者を含み、式：



【式(111)及び(1V)中、 R_4 、 R_5 及び R_6 は独立して同一又は異なり、

独立して水素、アルキルもしくはアリール、カルボキシル、カルボキシメチル、ヒドロキシアルキル又はアミンであり、 x 、 y 及び z は独立して同一又は異なり、1又は2であり、 m 及び p は独立して同一又は異なり、0～6であり、 r は独立して1～10の整数であり、但し n と0は少なくとも1でなければならず且つ独立して1～6の整数であり得る】により表されるアミノ酸、その塩又はエステルから選択される請求項16に記載の組成物。

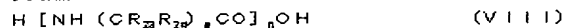
17. 前記成分がメチオニンヒドロキシ類似体又はその塩である請求項17に記載の組成物。

18. 前記A群成分がポリアミノ酸又はその塩である請求項17に記載の組成物。

19. ポリアミノ酸成分がアミノ酸のホモポリマー、単一もしくは2個以上のアミノ酸もしくはその塩のランダムもしくはブロックコポリマーである請求項18に記載の組成物。

20. 前記ポリアミノ酸成分が合成により製造されるか、又は遊離ポリマーもしくは塩として水溶性の動物及び植物由来の天然

タンパク質源から得られ、下式：



【式(VII1)中、 m は独立して1～12の整数であり、 n はアミノ酸が水溶性に保たれるように選択された独立して2～約2000の整数であり、 R_{2m} 及び R_{2n} は独立して同一又は異なり、1個のポリマー鎖内で異なってよく、独立して水素、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H}_2\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_x$ (式中、 $x=0\sim20$ であり、 x は R_{2n} である)、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SC}$

- H₂、フェニル、トリル、ヒドロキシフェニル、グアニジニル、ピロリジニル、NH₂、イミダゾイル、インドリル、アセトアミドから構成される]により表されるアミノ酸、その混合物等である請求項19に記載の組成物。
21. 前記ポリアミノ酸成分がポリプロリン又はプロリンと別のアミノ酸もしくはその塩のコポリマーである請求項20に記載の組成物。
22. 前記アミノ酸化合物が酸性アミノ酸又はその塩もしくは混

合物である請求項16に記載の組成物。

23. 前記アミノ酸化合物が塩基性アミノ酸又はその塩もしくは混合物である請求項16に記載の組成物。
24. 前記アミノ酸化合物が中性アミノ酸又はその混合物である請求項16に記載の組成物。
25. 前記酸性アミノ酸が、アスパラギン酸及びグルタミン酸とその異性体及びラセミ体、N、N-（2-カルボキシメチル）N-メチルホスホン酸、N-ホスホノメチルグリシン、塩、誘導体及びエステル、O-ホスホセリン並びにその混合物から構成される群から選択される請求項22に記載の組成物。
26. 前記塩基性アミノ酸が、アルギニン、ヒスチジン、オルニチン及びトリプトファン並びにその混合物から構成される群から選択される請求項23に記載の組成物。
27. 前記成分が硫黄含有アミノ酸である請求項1に記載の組成物。
28. 前記硫黄含有アミノ酸が、システイン、シスチン、メチオニンヒドロキシ類似体、ホモシステイン、フェリニン、ベニシラミン、メチオニン、イソバルチン、ヒタミニン並びにその塩及び混合物から構成される群から選択される請求項27に記載

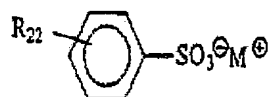
の組成物。

29. 前記成分がアラニン、チロシン、アスパラギン、バリン、グルタミン、グリシン、ヒドロキシプロリン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、セリン、トレオニン、チロキシン、ノルロイシン及びノルバリンを含むアミノ酸から

選択される請求項24に記載の組成物。

30. 前記A群成分が有機スルホン酸であるスルホン酸化合物である請求項1に記載の組成物。

31. 前記A群成分が



(VII)

〔式(VII)中、 R_{22} は独立してアルキル、アルコキシ、水素、アリール、アミノアルキル、アミン、カルボキシル、ヒドロキシル又はアミドであり、Mは独立して水素、アルカリ金属、アンモニウムもしくは有機アンモニウム又はその混合物等である〕である請求項1に記載の組成物。

32. 前記有機スルホン酸が置換基をもつアルキル基をもつ請求項30に記載の組成物。

33. 前記有機スルホン酸が、4-オクチルベンゼンスルホン酸、2-オクチルベンゼンスルホン酸、3-オクチルベンゼンスルホン酸、4-ノニルベンゼンスルホン酸、2-ノニルベンゼンスルホン酸、3-ノニルベンゼンスルホン酸、4-デシルベンゼンスルホン酸、2-デシルベンゼンスルホン酸、3-デシルベンゼンスルホン酸、4-ウンデシルベンゼンスルホン酸、2-ウンデシルベンゼンスルホン酸、3-ウンデシルベンゼンスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、2-ドデシルベンゼンスルホン酸、3-ドデシルベンゼンスルホン酸及び種々のアルキル鎖長を含む同様の化合物、その塩等から構成される群から選択される請求項30に記載の組成物。

34. 有機スルホン酸がアルカリ金属、アンモニウムもしくは有機アンモニウム塩又はその混合物として存在する請求項33に記載の組成物。

35. B群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

36. B群成分がオルトリン酸である請求項1に記載の組成物。

37. 前記オルトリン酸がアルカリ金属、カリウムもしくはナトリウム又はアンモニウムもしくはアルキルアンモニウムから選択されるカチオンをもつ1塩基、2

塩基もしくは3塩基酸塩又

はその混合物から構成される群から選択される請求項36に記載の組成物。

38. ホスホン酸が式：



〔式 (IX) 中、 n は独立して1～約5の整数であり、 R_{26} は独立して有機部分及びホスホノ有機部分、又はアミン含有有機部分又はその混合物等であり、 R_{26} は独立して水素又はアルキル、アリール、ポリアルキレングリコール、ポリプロピレングリコール、その混合物等を含む有機部分である〕により表されるものから構成される群から選択される請求項1に記載の組成物。

39. 前記リン酸がピロリン酸、メタリン酸、次亜リン酸、亜リン酸、ポリリン酸及びその混合物から構成される群からその塩として選択される請求項38に記載の組成物。

40. B群成分がホスホン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

41. A群成分が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、ドデシルアミン、ホルムアルデヒド、亜リン酸及び塩化水素を反応させることに

より製造可能なドデシルアミンビスメチレンホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、N-ホスホノメチルグリシン、2-ホスホノ-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、ヒドロキシホスホノ酢酸、その塩又はその混合物等から選択される請求項1に記載の組成物。

42. A群成分が式：



〔式中、 R_{27} は5～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル、アルケニル、アルコキシル、アルキルアミノ基から選択され、 R_{28} は不存在であるか、又は1～5個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキレンもし

くはアルケニレン、アルコキシル、アルキルアミノ基から選択され、Gは CO_2 、 M 、 OSO_2M 、 SO_2OM 、 $\text{OPo}(\text{OM})_2$ 又は $\text{PO}(\text{OM})_2$ から選択され、 M は H 、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウム及びその混合物である]のスルホン酸である請求項1に記載の組成物。

43. 成分がオクチルスルホニル酢酸、オクチルスルホニルプロパン酸、ドデシルスルホニル酢酸、ドデシルスルホニルプロパン酸、N-オクチルスルホニル-β-アラニン、ノニルアミノスルホニルプロパン酸及びその塩又は混合物である請求項42に記載の組成物。

44. A群成分が式：



[式中、 R_{29} は水素、6～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル、アルケニル、アルコキシル基から選択され、 R_{30} は不在であるか、又は水素、1～6個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキレンもしくはアルケニレン、アルコキシル基から選択され、Gは CO_2M 、 OSO_2M 、 SO_2OM 、 $\text{OPo}(\text{OM})_2$ 又は $\text{PO}(\text{OM})_2$ から選択され、Mは水素、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン及びアンモニウム並びにその混合物である]のケト酸である請求項1に記載の組成物。

45. A群成分がモノオクチルコハク酸、モノドデシルコハク酸、5-オキソヘキサデカン酸及びその塩又は混合物から構成さ

れる群から選択される請求項44に記載の組成物。

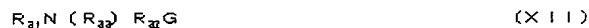
46. A群成分が下式：



(式中、 R_x はアルキル C_{1-30} 及びカルボキシアルキル C_{1-30} であり、 $x = 0 \sim$

6、M=H、アルカリ金属、アンモニウム、その混合物等である）により表されるメルカプトカルボン酸である請求項1に記載の組成物。

47. A群成分が式：



〔式中、 R_{31} は水素、6～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル、アルケニル、アルコキシル基から選択され、 R_{32} は不在であるか、又は水素、1～6個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキレンもしくはアルケニレン、アルコキシル、アルキルアミノ基から選択され、 R_{33} は水素、又は6～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換

アルキルもしくはアルケニル基から選択され、Gは $-CO_2M$ 、 $-OSO_2M$ 、 $-SO_2OM$ 、 $-OPO(OM)_2$ 又は $-PO(OM)_2$ から選択され、MはH、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウムであり、但し式(XII)に示す構造により表される化合物中のGがスルホン酸であるときには、 R_{31} と R_{33} は水素以外のものである〕のアミン置換有機酸である請求項1に記載の組成物。

48. A群成分が式：



〔式(XIII)の化合物は R_{34} 、 R_{36} 、 R_{35} 及び R_{37} が水素、アルキル、アリール、官能化アルキル、官能化アリール、アルコール、ポリアルコキシ、アルケニル、硫黄含有部分及びリン含有部分であり得る拡張アミノ酸を表す。更に、 R_{34} と R_{36} はプロリン等の環状アミノ酸のように共有結合していてもよい。Mは好ましくは水素、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウム、その混合物等から選択される部分を表す〕の置換アミノ酸である請求項1に記載の組成物

49. A群成分が式：



(XIV)

〔式中、 R_{99} は5～約20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル又はアルケニル基から選択され、 \times は不在であるか、又は $-\text{CH}_2-$ （メチレン）、酸素、硫黄、 $-\text{S}-\text{S}-$ 及びアリールから構成される群から選択され、ここでアリールは非置換又は置換フェニルであり、 R_{99} は不在であるか、1～6個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の非置換又は置換アルキレンもしくはアルケニレン基又は $(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n$ （式中、 n は1～10である）から選択され、 G は $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OM}$ 、 $-\text{OPo}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{Po}(\text{OM})_2$ から選択され、 M はH、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン又はアンモニウムから選択され、但し、

1. \times がアリールであり且つ R_{99} が不在の場合には、 G は SO_2OM 以外のものであり、
2. \times が不在であるか又はメチレンである場合には、 G は $\text{Po}(\text{OM})_2$ 以外のものであり、
3. G がリン酸である場合には、 R_{99} はリン酸で置換すること

とができず、

4. \times が不在であるか又はメチレンもしくは酸素である場合には、 G はリン酸以外のものであり、
5. G がリン酸である場合には、 R_{99} は存在しなければならず且つ \times はメチレン以外のものであり、
6. G が $-\text{SO}_2\text{OMe}$ であり且つ \times が不在であるか又はメチレンである場合には、 R_{99} 、 R_{99} はアルキル又はアルキレン以外のものである（ Me =マグネシウム）の置換酸である請求項1に記載の組成物。

50. A群成分が乳酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記

載の組成物。

- 51. A群成分が乳酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 52. A群成分がポリアクリル酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 53. A群成分がアスパラギン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 54. A群成分がアスパラギン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 55. A群成分がグルタミン酸又はその塩であり且つB群成分が

リン酸である請求項1に記載の組成物。

- 56. A群成分がグルタミン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 57. A群成分がポリグルタミン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 58. A群成分がポリグルタミン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 59. A群成分がポリアスパラギンであり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 60. A群成分がポリアスパラギンである請求項1に記載の組成物。
- 61. A群成分がポリアスパラギン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 62. A群成分がポリアスパラギン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 63. A群成分がアスパラギン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 64. A群成分がポリアスパラギン酸又はその塩であり且つB群成分が硼酸である請求項1に記載の組成物。

- 65. A群成分がアスパラギン酸又はその塩であり且つB群成分が硼酸である請求項1に記載の組成物。
- 66. A群成分が尿素であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物

。

67. A群成分がジチオプロピオン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
68. A群成分がN-ホスホノメチルグリシン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
69. A群成分がN-ホスホノメチルグリシン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
70. A群成分がグリセロール-2-リン酸であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
71. A群成分が1, 3-ジヒドロキシアセトンダイマーであり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
72. A群成分が2, 4, 6-トリクロロフェノールであり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
73. A群成分がポリアスパラギン酸であり且つB群成分が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

74. 成分がポリアクリル酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
75. A群成分がトリカルボキシヘキサン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
76. A群成分が1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
77. A群成分がシスチン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
78. A群成分が硫化ナトリウムである請求項1に記載の組成物。
79. A群成分がシステイン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
80. A群成分が1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
81. B群のリン部分がドデシルアミノビスメチレンホスホン酸又はその塩により提供される請求項1に記載の組成物。
82. A群成分がドデシルアミノビス(メチレンホスホン酸)又はその塩である請求項1に記載の組成物。

83. A群成分が酒石酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

84. A群成分がリンゴ酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

85. A群成分がリンゴ酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

86. A群成分がクエン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

87. A群成分がクエン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

88. A群成分が蔞酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

89. A群成分が蔞酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

90. A群成分が1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

91. A群成分が1, 3, 5-トリカルボキシヘキサン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

92. A群成分が1, 3, 5-トリカルボキシヘキサン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

93. A群成分がポリアクリル酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

94. A群成分が2-ホスホノ-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

95. A群成分がアスパラギン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

96. A群成分がL-グルタミン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

97. A群成分がN-コイルグルタミン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

98. A群成分がオルニチン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
99. A群成分がアルギニン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
100. A群成分がL-アスパラギン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
101. A群成分がL-グルタミン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
102. A群成分がフェニルアラニン又はその塩である請求項1

に記載の組成物。

103. A群成分がグリシン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
104. A群成分がグリシン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
105. A群成分がポリグルタミン酸のアルカリ又はアンモニウム塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
106. A群成分がポリアスパラギン酸であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
107. A群成分がポリアスパラギン且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
108. A群成分がポリアスパラギン酸であり且つB群成分が1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
109. A群成分が1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
110. A群成分がウシソマトロピンホルモンであり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

111. A群成分が尿素であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

- 112. A群成分がポリアクリルアミドであり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 113. A群成分がポリアクリルアミドである請求項1に記載の組成物。
- 114. A群成分がポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)である請求項1に記載の組成物。
- 115. A群成分がポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 116. A群成分がリジン又はその塩であり且つB群成分が糖酸である請求項1に記載の組成物。
- 117. A群成分がスクシナミン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 118. A群成分がスクシナミン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 119. A群成分がマレアミン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 120. A群成分がマレアミン酸又はその塩である請求項1に記

載の組成物。

- 121. A群成分がポリグルタミン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 122. A群成分がポリグルタミン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 123. A群成分がN-ホスホノメチルグリシン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 124. A群成分がN-ホスホノメチルグリシン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 125. A群成分がN, N-ジ(2-カルボキシメチル)-N-メチルホスホン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 126. A群成分がO-ホスホセリン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 127. A群成分がL-グルタミン酸又はその塩と糖酸である請求項1に記載の組成物。

128. A群成分がポリアスパラギン酸とポリアクリル酸である請求項1に記載の組成物。

129. A群成分がポリアクリル酸カリウムである請求項1に記載の組成物。

130. A群成分がポリアスパラギン酸カリウムとポリアクリル酸であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

131. A群成分がポリアクリルアミドであり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

132. A群成分がポリアクリルアミドである請求項1に記載の組成物。

133. A群成分が燐酸塩である請求項1に記載の組成物。

134. A群成分が燐酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

135. A群成分が4-ヒドロキシ燐酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

136. A群成分が4-ヒドロキシ燐酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

137. A群成分がウシ血清アルブミンであり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

138. A群成分が2-メルカプトコハク酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

139. 前記B群成分が $K_2B_{10}O_{16}$ である請求項1に記載の組成物。

140. 前記B群成分が $K_2B_{10}O_{16}$ であり且つ前記A群成分がポリアスパラギン酸である請求項1に記載の組成物。

141. 前記A群成分がポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)であり且つ前記B群成分が硼酸である請求項1に記載の組成物。

142. 前記A群成分がL-グルタミン酸又はその塩であり且つ前記B群成分が硼酸である請求項1に記載の組成物。

143. 前記A群成分がL-アスパラギン酸又はその塩であり且つ前記B群成分が

硼酸である請求項 1 に記載の組成物。

144. 前記 A 群成分がクエン酸又はその塩であり且つ前記 B 群成分が硼酸である請求項 1 に記載の組成物。

145. 前記 A 群成分がリンゴ酸又はその塩であり且つ前記 B 群成分が硼酸である請求項 1 に記載の組成物。

146. 前記 A 群成分が尿素であり且つ前記 B 群成分が硼酸である請求項 1 に記載の組成物。

147. 前記 B 群成分が硼酸又はその塩であり且つ前記 A 群成分がポリアスパラギン酸である請求項 1 に記載の組成物。

148. 前記 B 群成分が硼酸又はその塩である請求項 1 に記載の組成物。

149. 前記 A 群成分がシチオプロピオン酸又はその塩である請

求項 1 に記載の組成物。

150. アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えば C_{1-20} アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数 1～6 のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し 2-ヒドロキシ酪酸と 3-ヒドロキシ酪酸はない）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル；スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；メルカプトカルボン酸、塩及びエステル；アミン置換有機酸、塩及びエステル；置換アミノ酸、塩及びエステル；有機スルホン酸；硫化ナトリウム又は硫化カリウム；硫化水素ナトリウム又は硫化水素カリウム；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される 1 種以上の部分を含む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される 1 種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、

エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択さ

れる部分を含む有機酸を含む第1群(A)から選択される1種以上の水溶性成分と、場合により、

リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2群(B)から選択される1種以上の成分を含み、(A)群及び(B)群の1種以上の成分を併用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する潤滑有効量の液体潤滑剤組成物を潤滑剤として金属に提供することを特徴とする金属工作方法。

151. A群成分がN-ホスホノメチルグリシンとその水溶性塩、エステル及びその混合物である請求項1に記載の組成物。

152. 成分がホスホノブタントリカルボン酸又はその塩である請求項108に記載の組成物。

153. A群成分がタンパク質である請求項1に記載の組成物。

154. 前記タンパク質が天然タンパク質である請求項154に記載の組成物。

155. 前記天然タンパク質がウシ血清アルブミン、ウシソマトロピン、ゼラチン又はカゼインから構成される群から選択される請求項155に記載の組成物。

156. A群から選択される成分の量が組成物全体の約0.1～

約7.5重量%である請求項1に記載の組成物。

157. A群成分の濃度が組成物全体の約0.25～約2.5重量%である請求項1に記載の組成物。

158. A群の成分とB群の成分を使用する場合に、B群から選択される成分の量が約0.1～約6.0重量%である請求項1に記載の組成物。

159. B群の成分の濃度が好ましくは組成物全体の約0.25～約1.5重量%である請求項1に記載の組成物。

160. A群及び/又はB群の2種以上の成分を使用する請求項1に記載の液体組成物。

161. B群成分としてリン酸を選択し、リン酸の濃度が約0.075～約5.0%である請求項1に記載の液体組成物。

162. リン酸の好適濃度が組成物の約0.10～約1.5重量%である請求項1に記載の組成物。

163. リン酸の濃度が約0.10～約10重量%である請求項1に記載の組成物。
163. 前記金属工作が研削及び成形を含む請求項1に記載の金属工作方法。
164. 前記金属工作が成形である請求項163に記載の金属工作

方法。

165. 前記金属工作が研削である請求項163に記載の金属工作方法。

166. 金属工作用水溶性潤滑剤組成物を受容するのに有用な金属にこの組成物を供給する方法であって、場合により前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物を希釈し、前記組成物を前記金属に有効に提供するように施用（噴霧又は滴下）することにより金属の一部に場合により希釈するが又は希釈していない水溶性組成物を供給することを持徴とする前記方法。

167. アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えばC₁～C₂₀アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数1～6のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し2-ヒドロキシ酸と3-ヒドロキシ酸は含まない）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル、スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；2-メルカプトカルボン酸；ケトン、塩及びエステル；アミン置換有機酸又はその塩；有機スルホン酸；硫黄ナトリウム又は

硫黄カリウム；硫黄水素ナトリウム又は硫黄水素カリウム；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第1群（A）から選択される1種以上の水溶性成分と、

場合により、

リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2群（B）から選択される1種以上の成分を含み、（A）群及び（B）群の1種以上の成分を併用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する潤滑有効量の液体潤滑剤組成物を潤滑剤として金属に提供することを特徴とする請求項166に記載の方法。

168. アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えばC₁ - C₂₀アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネ

ート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数1～6のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸は含まない）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル；スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；メルカプトカルボン酸、ケト酸、塩及びエステル；アミン置換有機酸又はその塩；有機スルホン酸；硫化ナトリウム；硫化水素ナトリウム；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第1群（A）から選択される1種以上の水溶性成分と、場合により、リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第

2群（B）から選択される1種以上の成分を含み、（A）群及び（B）群の1種以上の成分を併用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する潤滑有効量の潤滑剤組成物を潤滑剤として金属に提供することを特徴とする金属工作方法。

169. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項3に記載の組成物である請求項168に記載の方法。

170. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 4 に記載の組成物である請求項 167 に記載の方法。
171. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 5 に記載の組成物である請求項 167 に記載の方法。
172. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 6 に記載の組成物である請求項 168 に記載の方法。
173. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 7 に記載の組成物である請求項 167 に記載の方法。
174. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 8 に記載の組成物である請求項 167 に記載の方法。
175. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 9 に記載の組成物である請求項 167 に記載の方法。
176. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 11 に記載の

組成物である請求項 167 に記載の方法。

177. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 12 に記載の組成物である請求項 167 に記載の方法。
178. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 13 に記載の組成物である請求項 167 に記載の方法。
179. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 14 に記載の組成物である請求項 167 に記載の方法。
180. 前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物が請求項 14 から 149 のいずれか一項に記載の組成物である請求項 167 に記載の方法。
- 181.

アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えば $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数 1 ～ 6 のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し 2-ヒドロキシ酪酸と 3-ヒドロキシ酪酸は含まない）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル；スルホン酸及び塩

；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；有機スルホン酸；硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム；遊離

酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含む有機酸；ケト酸、塩及びエステル；アミン置換有機酸又はその塩；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第1群（A）から選択される1種以上の水溶性成分と、場合により、

リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2群（B）から選択される1種以上の成分を含み、（A）群及び（B）群の1種以上の成分を併用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する有効量の液体潤滑剤組成物を含む組成物を被工作金属の表面に接触させたことを特徴とする潤滑金属表面。

182. 前記被工作金属の前記表面を請求項2に記載の組成物で潤滑した請求項179に記載の潤滑金属表面。

183. 前記被工作金属の前記表面を請求項1に記載の組成物で潤滑した請求項179に記載の潤滑金属表面。

184. 前記被工作金属の前記表面をまず洗浄した後、請求項1に記載の組成物で潤滑した請求項179に記載の潤滑金属表面。

185. 付加成分を加えて工作物又は装置に腐食保護を提供又は強化する請求項1に記載の方法。

186. 腐食防止剤が2, 2'-エチレンジオキシビス（エチルアミン）、トリオクチルアミン、トリス（2-アミノエチル）アミン、ポリエチレンジイミン及びN, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、4-（アミノメチル）-1, 8-オクタジアミン、イミノビスプロピルアミン、

ビスヘキサメチレントリアミン等の長鎖置換モノ、ジ及びトリアミンである請求項144に記載の方法。

187. 腐食防止剤がリジン又はオルニチン等の塩基性アミノ酸である請求項145に記載の方法。

188. 腐食防止剤が非毒性で生分解性の生物緩衝剤DIPSO (3-[N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸)である請求項146に記載の方法。

189. 腐食防止剤が1-メチルイミダゾール、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール及び1, 2-ジメチルイミダゾール等のイミダゾールである請求項1に記載の方法。

190. 金属工作部品又は被工作金属部品を含む製品であって、前記工作が、アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えばC₁-C₂₀アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数1～6のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸は含まない）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル；スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；メルカプトカルボン酸、塩及びエステル；置換アミノ酸、塩又はエステル；有機スルホン酸；硫化ナトリウム又は硫化カリウム；硫化水素ナトリウム又は硫化水素カリウム；ケト酸、酸及びエステル；アミン置換有機酸又はその塩；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含む

む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、カルボン酸エステル、ケトン、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第1群(A)から

選択される1種以上の水溶性成分と、場合により、リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2群（B）から選択される1種以上の成分を含み、（A）群及び（B）群の1種以上の成分の混合物として使用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する有効量の液体潤滑剤組成物を前記金属に接触させるか又は提供して製品を製造することにより実施される前記製品。

191. 前記組成物が請求項2に記載の組成物である請求項1に記載の製品。

192. 前記組成物が請求項3に記載の組成物である請求項188に記載の製品。

193. 前記組成物が請求項4に記載の組成物である請求項188

に記載の製品。

194. 前記組成物が請求項5に記載の組成物である請求項188に記載の製品。

195. 前記組成物が請求項6に記載の組成物である請求項188に記載の製品。

196. 前記組成物が請求項7に記載の組成物である請求項153に記載の製品。

197. 前記組成物が請求項8に記載の組成物である請求項154に記載の製品。

198. 前記組成物が請求項9に記載の組成物である請求項155に記載の製品。

199. 前記組成物が請求項10に記載の組成物である請求項156に記載の製品。

200. 前記組成物が請求項11に記載の組成物である請求項157に記載の製品。

201. 前記組成物が請求項12に記載の組成物である請求項158に記載の製品。

202. 前記組成物が請求項13に記載の組成物である請求項159に記載の製品。

203. 前記組成物が請求項14に記載の組成物である請求項160に記載の製品。

204. 前記組成物が請求項15に記載の組成物である請求項161に記載の製品。

205. 前記組成物が請求項3に記載の組成物である請求項1に記載の製品。

206. 前記組成物が請求項3に記載の組成物である請求項4に記載の製品。

207. 前記組成物が請求項4 から 149のいずれか一項に記載の組成物である請求項4に記載の製品。

208. 請求項1に記載の組成物を使用する金属成形及び／又は研削及び／又は金属除去を含む全金属工作作業を含む金属工作方法。

209. A群成分がコハク酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
210. A群成分がコハク酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
211. A群成分がL-アスパルチル-L-フェニルアラニン又はその塩である請求項1に記載の組成物。

212. A群成分がL-アスパルチル-L-フェニルアラニン、メチルエステル又はその塩である請求項1に記載の組成物。
213. B群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
214. B群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
215. A群成分がニトリロトリ酢酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
216. A群成分がヒスチジン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
217. A群成分がヒスチジン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
218. A群成分がL-アスパラギン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
219. A群成分がL-グルタミン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
220. A群成分がD, L-セリン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
221. A群成分がD, L-セリン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
222. A群成分がオキサミン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

載の組成物。

223. A群成分がオキサミン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
224. A群成分がメチオニンである請求項1に記載の組成物。
225. A群成分がグリセロール-2-リン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
226. A群成分がグリセロール-2-リン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。

- 227. A群成分がジヒドロキシアセトンダイマーである請求項1に記載の組成物。
- 228. A群成分がジヒドロキシアセトンダイマーであり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 229. A群成分がエトキシシル化ポリエチレンイミンである請求項1に記載の組成物。
- 230. A群成分がベニシラミン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 231. A群成分がポリグリオキシシル酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 232. A群成分がポリグリオキシシル酸又はその塩である請求項

- 1に記載の組成物。
- 233. A群成分がポリグリオキシシル酸であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 234. A群成分がマレイン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 235. A群成分がマレイン酸又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 236. A群成分がマレイン酸モノアンモニウム又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 237. A群成分がマレイン酸モノアンモニウム又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 238. A群成分がD, L-セリン又はその塩である請求項1に記載の組成物。
- 239. A群成分がD, L-セリン又はその塩であり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 240. A群成分がマレイン酸ジアンモニウムであり且つB群成分がリン酸である請求項1に記載の組成物。
- 241. A群成分がマレイン酸ジアンモニウムある請求項1に記載の組成物。

- 242. A群成分が塩又はその混合物であるか、B群成分が塩又はその混合物であ

るか、A群成分とB群成分の両者が塩又はその混合物であるか、A群成分とB群成分のどちらも塩ではない請求項1に記載の組成物。

243. N-ホスホノメチルグリシン、その水溶性塩又はエステル又は誘導体をA群成分として使用する請求項1に記載の組成物。

244. 前記塩がN-ホスホノメチルグリシンのイソプロピルアミン塩又はトリメチルスルホニウム塩である請求項243に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

新規水溶性金属工作液

発明の背景

工具を使用して金属を工作する金属工作は多年來実地に行われている。このような金属工作を助長するために従来技術では液体が使用されている。しかし、従来公知の含油金属工作液は公共下水処理設備に廃棄する以外の廃棄や再生が必要である。廃棄費用は液体の原価と変わらないほど高額になる場合もある。

理論の裏付けはないが、金属工作液は種々の金属工作用途で1種以上の機能を果たすと考えられる。一般に、このような機能の非限定的な例としては、工作物と工具からの排熱（冷却）、チップ、工具及び工作物間の減摩（潤滑）、工作により生じる金属屑の除去、腐食の低減又は阻止、並びに工作物と工具間等の縁部ブレートアウトの防止又は低減が挙げられる。従って、これらの1種以上の機能を満たすために通常、特定金属工作作業に必要な最良の属性を達成するような潤滑液の成分を処方又は配合する必要がある。

金属工作については下記文献に記載されている。

The 12th American Machinist Inventor
y of Metalworking Equipment 1975-78,
American Machinist, December 1978及びNo
vember 1983; McGraw-Hill, Inc. 1221 Ave
nue of the Americas, New York NY10020
;

Lubricants, Cutting Fluids, and Coola
nts; Wilbert J. Olds, Cehnners Books, 89
Franklin Street, Boston MA. 02110;

TRIBOLOGY IN METAL WORKING, Friction
, Lubricant and Wear, John A. Schey, Pro
fessor, Department of Mechanical Engi
neering, University of Waterloo, Ontar

io, Canada, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073. 上記3文献はいずれもその開示内容全体を

参考資料として本明細書の一部とする。

最近では、含油金属工作液の代用として、第1級アミド、エチレンジアミン四酢酸、脂肪酸エステル及びアルカノールアミン塩等の種々の液体も提案されている。このような化合物は液体の有効寿命中にこれらの化合物を含有するタブレットを溶解することにより使用中に補充できる。Setoの米国特許第4,144,188号参照。

ある種のアミンが殺菌剤として切削油中で有用であることもわかっている。このようなアミンとしてはアルカノールアミンとアリールアルキルアミン（例えばp-ベンジルアミノフェノール）が挙げられる。NodaらのEP090-400732参照。

上述のように、産業上の問題の1つは金属工作液の適正な廃棄である。上記アミンは生分解により液体から分離するので、沈殿槽、処理槽及びスラッジ処理槽等の設備が必要である。このようなシステムは日本特許第03181395号に開示されている。環境基準を満たすために他の廃棄方法及び除油システムも使用されている。

作業者の安全性も現在使用されている含有水溶性金属工作液

の問題の1つである。このような液体は、切削、曲げ、ねじ切り及び他の金属工作用途で液体を使用する作業者に不可避免的に接触する。このような含油液は作業中の工作物の場所や液体の噴霧時に霧を発生することがあり、このような霧は空气中に拡散し、機械とその作業者の近傍に達する。英国特許第2,252,103号に記載されているように霧の問題を軽減しようとする試みも行われている。同特許にはアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム及びN-n-オクチルアクリルアミドのコポリマーを含むポリマー増粘剤が開示されている。このコポリマーは水溶性及び非水溶性モノマーから構成される。

一般に使用されている所定の水溶性金属工作液を使用すると作業場に霧が発生し、拡散するので、このような作業場は通常、特有の臭気が全面に充満している。通常、このような臭気は不快であり、避けられない事態として容認されている。

そこで、切削作業で特に有用な無臭で油性の霧を発生しない水溶性金属工作液が必要である。廃棄費用がかからず、より衛生的で好ましい作業環境を作業場に提供するような液体も必要とされている。

発明の目的

本発明の目的は金属工作環境で使用するための高性能潤滑組成物を提供することである。

本発明の別の目的は、リン酸又はホスホン酸又は硼酸と併用して又は併用せずに有効な高性能潤滑組成物を提供することである。

本発明の更に別の目的は、リン含有化合物と併用して有効な高性能潤滑組成物を提供することである。

本発明の更に別の目的は、極圧用途で有用な高性能潤滑組成物を提供することである。

本発明の更に別の目的は、同一分子内にカルボン酸部分とリン部分を含む潤滑付与成分を含む高性能潤滑組成物を提供することである。

本発明の更に別の目的は、硼酸化合物と併用した場合に有効な高性能潤滑組成物を提供することである。

本発明の更に別の目的は、第1の成分がアミドを含み、同一又は第2の成分がリン部分を含む潤滑付与混合物を含む高性能潤滑組成物を提供することである。

本発明の更に別の目的は、リン部分又は硼酸部分の存在下又

は不在下にタンパク質等の合成及び天然ポリマーを含み、極圧潤滑と単純又は境界潤滑を提供する高性能潤滑組成物を提供することである。

以上及び他の目的は、以下に非限定的に説明する本発明により達成される。
発明の簡単な説明

非限定的な例として例えば切削、研削、成形等の種々の金属工作作業に有用なほぼ無臭で実質的に油性の霧を発生しない水溶性金属工作液が今般発見され、該工作液は本明細書でA群と称する第1の群から選択される少なくとも1種の成分と、場合により本明細書でB群と称する第2の群から選択される1種以上の成分を含み、好ましくは水と他の(任意)微量成分を組成物の残余とする。A群の成分とB群の成分を併用する場合には、併用効果により一般に得られる性能が増す。必要であれば、場合により特定用途に依存してA群及び/又はB群の2種以上の成分を使用してもよいし、更に必要であれば、高性能潤滑を付与する付加物成分が同一分子内にカルボン酸部分とリン部分を含むようにA群の成分をA群とB群の成分の付加物としてもよい。

本発明は、
アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えばC₁-C₂₀アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素原子数1〜6のモノカルボン酸、塩及びエステル(但し2-ヒドロキシ酢酸と3-ヒドロキシ酢酸は含まない)；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル；スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド又はポリスルフィドから選択される硫黄化合物；メルカプトカルボン酸、塩及びエステル；ケト酸；アミン置換有機酸；置換アミノ酸、塩及びエステル；有機スルホン酸；硫化ナトリウム又は硫化カリウム；硫化水素ナトリウム又は硫化水素カリウム；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸又はホスホン酸から選択される1種以上の部分を含む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸又はホスホン酸から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又

はアリールから選択される部分を含む有機酸を含む第1の群(A)から選択される1種以上の水溶性成分を単独で含むか、又は場合により、

リン酸、硫酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2の群（B）から選択される1種以上の成分と併有し、（A）群及び（B）群の1種以上の成分を併用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する潤滑有効量の液体潤滑剤組成物を潤滑剤として金属に提供することを特徴とする金属工作方法に関する。

1態様では、組成物は前記組成物とその1種以上の成分の会合又は被工作金属への前記組成物の施用による反応生成物を含む。本発明で使用する潤滑剤は極圧、境界潤滑剤、単純炭素もしくは耐摩耗性又はその組み合わせから構成される群から選択される潤滑性をもつ。本発明のB群の成分としてリン酸と、A群の成分としてポリアミノ酸又はポリカルボン酸又はアミド又はポリアミド又はアミノ酸を併用すると最も好ましい。

図面の簡単な説明

図1～18は種々の実験室試験における本発明の組成物の金属工作性能を示すプロットである。

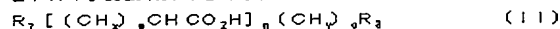
発明の詳細な説明

利用可能なA群成分の非限定的な例としては、例えばC₁～C₂₀アルコキシ、

スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない例えば炭素原子数1～6のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸は除く）、ヒドロキシカルボン酸又はその塩、及び酸、部分中和酸又は塩としてのポリカルボン酸等のカルボン酸が挙げられ、これらのカルボン酸は好ましくは式：



【式（1）中、R₁は水素、C₁₋₆アルキル、R₂OR₃（式中、R₂はC₆₋₂₀直鎖又は分枝鎖アルキルであり、R₃はC₁₋₆直鎖又は分枝鎖アルキレンである）又はR₄SR₅（式中、R₄はC₁₋₂₀アルキルであり、R₅はC₁₋₆アルキレン又はヒドロキシアルキレンである）であるが、但しこれらの酸は2-ヒドロキシ酪酸又は3-ヒドロキシ酪酸以外のものである】及び



【式（11）中、R₂及びR₃は同一又は異なり、独立して水素、酸素、又はアル

キル、アリール、メルカプト、チオ有機部分、

ジチオ有機部分、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキルもしくは芳香族を含む有機基であり、 y は1又は2の独立した整数であり、 m は0～約40であり、 o は約0～約18であり、 n は1～約5、000～7、000以上であり、 m は0～約30であり、 m 、 o 及び n は独立した整数であり、但し R_1 は3-カルボキシプロピル又はカルボキシメチル置換アルキル以外のものである】により表すことができる。

本明細書で使用する「アルキル」なる用語は、非限定的な例として C_1 ～ C_{30}

アルキルを意味し、置換及び非置換の直鎖及び分枝鎖官能化及び非官能化アルキルであり、更にアルキルエーテル及びアルキルポリエーテル、その混合物等でもよい。本明細書を读了後に当業者に自明の通り、30を超えるアルキル鎖長を使用してもよい。本明細書で使用する「アリール」なる用語の非限定的な例としては、フェニル、置換フェニル、ピフェニル及びジフェニルエーテル、その混合物等が挙げられる。本明細書で適宜使用する m 、 n 、 o 、 x 及び y 等の下添文字は整数であり、各式及び同一式内で独立している。本明細書で使用する構造式は種々の成分を表すために使用し、本発明を制限

するものではない。

例えば、本発明で有用なカルボン酸及び塩の非限定的な例としては、ギ酸、ジチオジプロピオン酸、ポリアクリル酸、チオグリコール酸、乳酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ドデカンジオン酸、グリコール酸、グリオキシル酸、グリセリン酸、プロパントリカルボン酸、トリカルボキシヘキサン、酒石酸、リシノール酸、乳酸、3-ドデシルオキシプロピオン酸、3-オクチルオキシプロピオン酸、ホスホブタントリカルボン酸、その塩、その混合物等が挙げられる。

他の有用なカルボン酸の非限定的な例としては、N-ホスホノメチルグリシンと水溶性塩及びエステル；乳酸、ギ酸、グリコール酸、グリオキシル酸、グリセリン酸、オクチルチオ酸、オクチルチオプロパン酸、オクチルオキシプロパン

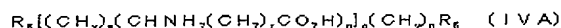
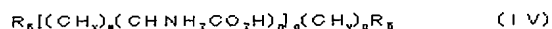
酸、デシロキシプロパン酸、ドデシロキシプロパン酸、4-メチルチオール-2-ヒドロキシ酸とその塩及びエステル及びその混合物等を含む群と、ポリアクリル酸、ブタンテトラカルボン酸、酒石酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、ウンデカ

ンジオン酸、プロパントリカルボン酸、酒石酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、イタコン酸、シトラコン酸、酒石酸、リンゴ酸、アコニット酸、ブラシル酸及びトリカルボキシヘキサンの塩及びエステル等から構成される群から選択されるポリカルボン酸が挙げられる。

例えば、本発明で有用なカルボン酸の塩の非限定的な例としては、ナトリウム、カリウム等及びその混合物を含むアルカリ金属、アンモニウム及びホスホニウム塩、その混合物等が挙げられる。

所望により、2個以上のカルボン酸部分を含むカルボン酸も有用である。カルボン酸はカルボン酸基をもつ反復単位を含むポリマーでもよい。

本発明でA群成分として有用な利用可能なアミノ酸の非限定的な例としては、カルボン酸基とアミン基を少なくとも各1個ずつ含み、好ましくは式：



[式(I I I)及び(I V)中、 R_4 、 R_6 及び R_6 は独立して

同一又は異なり、独立して水素、アルキル又はアリール；カルボキシル；カルボキシメチル；ヒドロキシアルキル；又はアミン；又はスルフィド；又はメルカプタン；リン部分であり、式(I I I)及び(I V)中、 x 、 y 及び z は独立して同一又は異なり、1又は2であり、 m 及び n は独立して同一又は異なる0～6の整数であり、 r は独立して1～10の整数であり、但し n と0は少なくとも1でなければならず且つ独立して1～6の整数であり得る]により表される天然アミノ酸及び合成アミノ酸、その塩又はエステルが挙げられる。

本発明の実施に有用な利用可能なアミノ酸の典型的な有用な非限定例としては、酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸、中性アミノ酸及びその混合物が挙げられ、好適具体例は上記基と同様である。

本発明で有用なアミノ酸はメチオニンヒドロキシ類似体又はその塩である。

本発明の実施に有用な酸性アミノ酸の典型的な有用な好ましい非限定例としては、L-アスパラギン酸、D-アスパラギン酸及びD, L-アスパラギン酸を含むアスパラギン酸；L-グルタミン酸、D-グルタミン酸、D, L-グルタミン酸を含む

グルタミン酸；N-ホスホノメチルグリシン、その塩及びエステル、N, N-ジ(2-カルボキシメチル)-N-メチルホスホン酸、その混合物等が挙げられる。

当業者に自明の通り、金属工作の目的で光学活性は重要でなく、即ちD, L, メソ、ラセミ及び他の異性体も良好に機能する。

例えばC₁-C₂₀アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素原子数1〜6のモノカルボン酸、塩及びエステルも使用できるが、2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸は含まず、ヒドロキシカルボン酸又はその塩は極圧潤滑を示す。

本発明で有用な塩基性アミノ酸の典型的な有用な好ましい非限定例としては、アルギニン、ヒスチジン、トリプトファン、オルニチン、その混合物等が挙げられる。但し、A群成分としてアミノ酸リジンを使用する場合には、B群成分として硼酸を使用する。

本発明の実施に有用なA群の好ましい硫黄含有アミノ酸の有用な非限定例としては、システイン、シスチン、メチオニン、

メチオニンヒドロキシ類似体、ホモシステイン、フェリニン、インバルチン、ベニシラミン、ビタミンU(メチルメチオニンスルホンクロリド)、その混合物、その塩等が挙げられる。

本発明で使用可能なアミノ酸の他の有用な非限定例を例示の目的で挙げると、アミノ酸又はその塩、塩基性又は中性アミノ酸又はその塩又はその塩の混合物が挙げられる。本発明ではアラニン、チロシン、アスパラギン、バリン、グルタミン、グリシン、ヒドロキシプロリン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、セリン、トレオニン、チロキシン、ホスホセリン、ノルロイシン、ノルバリン、その混合物、その塩等を使用できる。

有用な酸性アミノ酸としては、アスパラギン酸及びグルタミン酸とその異性体及びラセミ体、N、N-（ α -カルボキシメチル）N-メチルホスホン酸、N-ホスホノメチルグリシン、塩誘導体及びエステル、O-ホスホセリン及びその混合物が挙げられる。

有用な塩基性アミノ酸としては、アルギニン、ヒスチジン、オルニチン及びトリプトファンとその混合物等から構成される群から選択される塩基性アミノ酸が挙げられる。

本発明で使用可能なA群のアミドの有用な非限定例としては、化合物又はその塩として水溶性のアミド及びポリアミドが挙げられ、窒素は置換していてもよく、例えば好ましくは式：



により表され、式（V）中、 R_7 、 R_8 及び R_9 は独立して水素、アルキル、アリール、官能化アルキル基、官能化アリール基、 NH_2 、 NHR_{10} 、 $NR_{11}R_{12}$ （式中、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は同一又は異なり、独立して水素、アルキル、官能化アルキル、アリール又は官能化アリール基である）、又はアルキルもしくはアリール基を含む官能基であり、但し R_8 と R_9 はポリエチレンイミン以外のものであり、 R_7 が $MOOC(CH_2)_9-$ であるとき、 R_8 と R_9 は C_{1-4} ヒドロキシアルキル以外のものであり、 R_7 が C_{12-18} アルキルであるとき、 R_8 と R_9 はヒドロキシエチル以外のものである。更に、 R_8 と R_9 の一方がHであり、他方が C_{3-20} アルキルであるとき、 R_7 は $-CH_2CH_2COOH$ 、 $-CH=CHCOOH$ 又はオルトカルボキシフェニルから選択することができない。 R_8 又は R_9 の一方がHであり、他方が $CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ であると

き、R₁は炭素原子数8〜22のアルキル基以外のものである。ポリアミドは2個以上のアミド基を含む分子と、反復単位にアミド部分を含むポリマーの両者を含み、上記Mは本明細書全体を通して各式で独立しており、15頁×1式のように定義される。

「官能化アルキル」の有用な非限定例としては、4-カルボキシブチル、4-ブチル-1-スルホン酸、4-ホスホノブチルアスパルチル、その混合物等が挙げられる。

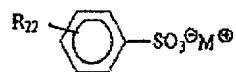
本発明の実施に有用な好ましいアミドの非限定例としては、アスパラギン、マレアミン酸、尿素、ピウレット、ポリアスパラギン、グアニジン、グルタミン、ポリ尿素、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、N、N-ジメチルアセトアミド、オレオアミド、ポリビニルピロリドン、ピログルタミン酸、ポリアクリルアミド、ポリラクタム、N-コイルグルタメート、ノニルアミドアジピン酸、4-ノニルアミドブチルスルホン酸又はその塩、混合物等が挙げられる。

本明細書で使用するアミド及びポリアミドなる用語の非限定例としては、アミド又はポリアミド又はその混合物を含む分子の塩と、このような分子のエステル及び部分塩であり得るアミ

ド及びポリアミドが挙げられる。A群成分として使用可能な非限定的な例は、ポリアクリルアミド、ポリオキサゾリン及びマレアミン酸である。理論の裏付けはないが、マレイン酸モノ及びジアンモニウム等の前駆物質を作業温度でマレアミン酸に変換してもよいと考えられる。

本発明で有用なA群の天然硫黄化合物の例としては、アミノ酸システイン、システイン、メチオニン、ホモシステイン、フェリニン、ベニシラミン、イソバルチン、ビタミンU等が挙げられ、合成物としては化合物又はその塩として水溶性のメルカプトコハク酸、ジメルカプトコハク酸、2-メルカプトプロピオン酸及びメルカプト酢酸等のメルカプトカルボン酸が本発明の実施に有用である。

本発明で有用なA群の有機スルホン酸の非限定例としてはアルキルベンゼンスルホン酸塩が挙げられ、アルキル及び／又はフェニル環は官能基で置換されていてもいなくてもよく、例えば



(VII)

〔式（ⅤⅠⅠ）中、 R_{22} は独立してアルキル置換アルキル、アルコキシ、水素、アリール、アミノアルキル、アミン、カルボキシル、ヒドロキシル又はアミドであり、 M は独立して水素、アルカリ金属、アンモニウム及び有機アンモニウム並びにその混合物、その塩等である〕である。

本発明の実施に有用な有機スルホン酸の有用な非限定例としては、４－オクチルベンゼンスルホン酸、２－オクチルベンゼンスルホン酸、３－オクチルベンゼンスルホン酸、４－ノニルベンゼンスルホン酸、２－ノニルベンゼンスルホン酸、３－ノニルベンゼンスルホン酸、４－デシルベンゼンスルホン酸、２－デシルベンゼンスルホン酸、３－デシルベンゼンスルホン酸、４－ウンデシルベンゼンスルホン酸、２－ウンデシルベンゼンスルホン酸、３－ウンデシルベンゼンスルホン酸、４－ドデシルベンゼンスルホン酸、２－ドデシルベンゼンスルホン酸、３－ドデシルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属又はアンモニウム塩、及び種々のアルキル鎖長を含む同様の化合物、その混合物等が挙げられる。

所望により、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化水素ナトリウム、硫化水素カリウム又はその混合物を本発明の実施にお

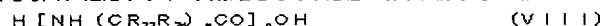
けるＡ群成分として使用してもよい。

他の有用なＡ群成分の非限定的な例としては、動物由来グルー、アルブミン類（例えば血清アルブミン（血液由来）、オボアルブミン（卵白由来）、ラクトアルブミン（乳由来）、ウシ血清アルブミン（BSA）、ウシママトロピン（bST）、１，２－ジチア－５，８，１１，１４，１７，２０，２３，２６－オクタアザシクロノコサン、動物血清由来等のグロブリン及びカゼイン等の合成及び天然動物及び植物由来タンパク質が挙げられる。他の例としては、皮膚コラーゲン、腱及び骨由来タンパク質、腱及び動脈由来エラスチン、並びに毛髪、爪

及び角由来ケラチンが挙げられる。タンパク質の他の例としては、糖タンパク質、リンタンパク質及び色素タンパク質、その混合物、その塩等が挙げられる。

A群の成分として本発明で有用なポリアミノ酸又はその塩又はエステルであるタンパク質又はポリペプチドの具体例は、単一アミノ酸のホモポリマー、単一又は2種以上のアミノ酸のブロック又はランダムコポリマー、その混合物等を含むポリアミノ酸であり、非限定的な例として天然もしくは合成タンパク質、オリゴペプチド又はポリペプチドが挙げられる。更に、例示し

たアミノ酸は天然でも合成でもよく、D-、L-又はラセミ形態でもよく、合成により得られるものでも、動物及び植物両者の天然タンパク質源から得られるものでもよく、遊離ポリマー又は塩として水溶性であり、好ましくは下式：



〔式(VII)中、mは独立して1~12の整数であり、nはアミノ酸が水溶性に保たれるように独立して約2~約2000の整数であり、R_{2a}及びR_{2b}は同一又は異なり、1個のポリマー鎖内で異なってもよく、例えば独立して水素、-CO₂H、-CH₂CO₂H、-CH₂CH₂CO₂H、-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂、-CH₂CH(CH₃)₂、-(CH₂)_x (式中、xは0~20であり、xはR_{2a}の任意のものである)、-OH、-SH、-SSCH₂CH(NH₂)、-CO₂H、-SCH₃、フェニル、トリル、ヒドロキシフェニル、グアニジニル、ピロリジニル、NH₂、イミダゾイル、インドリル、アセトアミドから構成される〕により表されるアミノ酸、その混合物等である。利用可能な有用なポリアミノ酸の非限定例としてはポリグルタミン酸、ポリアスパラギン、ポリアスパラギン酸

及びポリ(アスパラギン酸/グルタミン酸)コポリマー、ポリプロリン又はプロリンと別のアミノ酸もしくはその塩のコポリマーが挙げられる。

本発明でA群の成分として使用可能なスルホン酸の非限定例としては、式：



により表されるものが挙げられ、式中、R₂₈は6~20個の炭素原子と場合によ

リ1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル、アルケニル、アルコキシル、アルキルアミノ基から選択され、 R_{20} は不在であるか、又は1～6個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキレンもしくはアルケニレン、アルコキシル、アルキルアミノ基から選択され、 G は $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OM}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{PO}(\text{OM})_2$ から選択され、 M は H 、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウムである。

A群の成分として本発明の実施に有用なスルホン酸の非限定例としては、オクチルスルホニルプロピオン酸、ドデシルスルホニル酪酸、ドデシルスルホニルプロピオン酸、N-オクチル

スルホニル- β -アラニン、ノニルアミノスルホニルプロピオン酸のアルカリ金属又はアンモニウム塩が挙げられる。

本発明でA群の成分として有用なケト酸の非限定例は、式：



により表され、式中、 R_{19} は水素、6～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル、アルケニル、アルコキシル基から選択され、 R_{20} は不在であるか、又は水素、1～6個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキレンもしくはアルケニレン、アルコキシ基から選択され、 G は $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OM}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{PO}(\text{OM})_2$ から選択され、 M は H （水素）、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、有機アンモニウム、アンモニウム、その混合物等である。

本発明の実施に有用なケト酸の非限定例としてはオクチルコハク酸、デシルコハク酸、ドデシルコハク酸及び γ -オキソヘキサデカン酸のアルカリ金属又はアンモニウム塩、その混合物等が挙げられる。A群の成分として本発明で有用なアミン置換有機酸の非限定例は式：



により表され、式中、 R_{31} は水素、6～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル、アルケニル、アルコキシル基から選択され、 R_{32} は不斉であるが、又は水素、1～6個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキレンもしくはアルケニレン、アルコキシ及びアルキルアミノ基から選択され、 R_{33} は水素、6～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキルもしくはアルケニル基から選択され、 G は $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_2\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OM}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{PO}(\text{OM})_2$ から選択され、 M は H 、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、有機アンモニウム、アンモニウム、その混合物等であり、但し式(ⅩⅠⅠ)に示す構造により表される上記化合物中の G がスルホン酸であるときには、 R_{31} と R_{33} は水素以外のものである。

本発明の実施に有用な式(ⅩⅠⅠ)のアミン置換有機酸の非限定例としては、オクチルアミノビスメチレンホスホン酸及びドデシルアミノビスメチレンホスホン酸のアルカリ金属又はア

ンモニウム塩が挙げられる。

本発明でA群の成分として有用な置換アミノ酸の例は式：



により表され、式(ⅩⅠⅠⅠ)の化合物は R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 及び R_{37} が水素、アルキル、アリール、官能化アルキル、官能化アリール、アルコール、ポリアルコキシ、アルケニル、硫黄含有部分及びリン含有部分であり得る拡張アミノ酸を表す。更に、 R_{36} と R_{37} はプロリン等の環状アミノ酸のように共有結合していてもよい。 M は好ましくは水素、アルカリ金属カチオン、アンモニウム又は有機アンモニウム、その混合物等から選択される部分を表す。

非置換酸の非限定例は式：



(XIV)

により表され、 R_{30} は6〜約20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル又はアルケニル基から選択され、 \times は不在であるか、又は $-\text{CH}_2-$ （メチレン）、酸素、硫黄、 $-\text{S}-\text{S}-$ 及びアリー

ルから構成される群から選択され、ここでアリールは非置換又は置換フェニルであり、 R_{30} は不在であるか、又は1〜6個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の非置換又は置換アルキレンもしくはアルケニレン基から選択され、 G は $-\text{OSO}_2\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OM}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 又は $-\text{PO}(\text{OM})_2$ から選択され、 M は H 、アルカル金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウムから選択され、但し、

1. \times がアリールであり且つ R_{30} が不在の場合には、 G は SO_2OM 以外のものであり、
2. \times が不在であるか又はメチレンである場合には、 G は $\text{PO}(\text{OM})_2$ 以外のものであり、
3. G がリン酸である場合には、 R_{30} はリン酸で置換することができず、
4. \times が不在であるか又はメチレンもしくは酸素である場合には、 G はリン酸以外のものであり、
5. G がリン酸である場合には、 R_{30} は存在しなければならず且つ \times はメチレン以外のものであり、
6. G が $-\text{SO}_2\text{OMe}$ であり且つ \times が不在であるか又はメチ

レンである場合には、 R_{30} 、 R_{20} はアルキル又はアルキレン以外のものである（ $\text{Me} = \text{マグネシウム}$ ）。

A群の成分として有用なメルカプトカルボン酸の非限定例は下式：



(XV)

により表され、式中、 R_{40} はアルキル C_{1-30} 及びカルボキシアルキル C_{1-30} であり、 $\text{M} = \text{H}$ 、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウム、有機アンモニウム、その混合物等である。

B群の成分の典型的な非限定例としては、任意リン酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸、硼酸、その混合物等が挙げられる。これらのリン酸、ホスホン酸、亜リン酸、次亜リン酸、オルト硼酸、メタ硼酸、ペンタ硼酸を本発明の組成物、使用方法及び工作法で使用すると、金属工作作業で極圧潤滑に有益な効果が得られる。B群の成分の還元形自体も有用であるし、空気又は他の酸化剤で現場で酸化してもよい。例えば、亜リン酸を酸化してリン酸としてもよい。このような有益な効果は上記

A群の有機化合物にこれらの成分を加えることにより増大する。

最も好ましいリン酸の非限定例は、好ましくはカリウムもしくはナトリウム等のアルカリ金属又はアンモニウムもしくはアルキルアンモニウム（例えばトリエチルアンモニウム又はトリエタノールアンモニウム等）との1塩基、2塩基もしくは3塩基酸塩又は混合物等のオルトリン酸及びそれらの完全又は部分エステルであるが、所望により他の同様のリン酸も利用できる。

オルトリン酸以外に、例えばピロリン酸、メタリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、ホスホセリン、その混合物等のリン酸もその塩として使用することができる。

本発明で有用なホスホン酸の一部又は大部分は好ましくは式：



により表すことができる化合物であり、式(1X)中、 n は独立して1～約5の整数であり、 R_{20} は独立して有機部分及びホスホノ有機部分、アミン含有有機部分又はその混合物等であり、 R_{20} は独立して1個以上の水素又はアルキル、アリ

ール、ポリアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、その混合物等を含む有機部分である。

本発明で有用な好ましいホスホン酸の利用可能な非限定例としては、1-ヒドロキシエチルチン-1、1-ジホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、ドデシルアミン、ホルムアルデヒド、亜リン酸及び塩化水素を反応させることにより製造可能なドデシルアミンビスメチレンホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、N-ホスホノメチルグリシン、2-ホスホノ-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、ヒドロキシホスホノ酢酸、その塩、その混合物等が挙げられる。

本発明の組成物（例えば金属工作用組成物）の製造において、例えばA群から選択される成分の量は一般に組成物全体の約0.1重量%～約75重量%以上、最も好ましくは組成物全体の約0.25重量%～約25重量%以上である（本明細書を読了後の当業者に自明の通り、所望により前記以上又は以下の量又は濃度を使用しても所望の有益な潤滑効果が得られる）。

例えば、A群の成分とB群の成分を使用する場合には、B群の成分の使用量は例えば約0.1～約60重量%、好ましくは約0.25～約15重量%である（実施例を含めた本明細書を読了後の当業者に自明の通り、前記以上又は以下の量を使用し

てもよい）。

別の態様では、本明細書に記載する本発明の組成物を含む液体潤滑剤組成物の水溶液と被工作金属の表面又は工具の表面を接触させることを特徴とする、金属工作方法が提供される。

所望により、特定用途に依存してA群及び／又はB群の2種以上の成分を使用してもよいし、更に、所望により高潤滑性を付与する付加物成分が同一分子内にカルボン酸部分とリン部分を含むようにA群の成分をA群とB群の成分の付加物としてもよい。表1参照。

A群の成分のみを使用する場合には、このような成分の使用量は一般に約0.1～約75%以上、好ましくは約0.25%～約25%が有効範囲であるが、本明細書を読了後の当業者に自明の通り、前記以上又は以下の量を有効量として使用してもよい。

上記に挙げたホスホン酸をA群の成分として使用すると、本発明の目的の1個以上を達成することができる。ホスホン酸をこのように使用する場合には、ホスホン酸の濃度は好ましくは約0.1～約75重量%以上、好ましくは約0.10～約15重量%、最も好ましくは約0.10～約重量10%であるが、

これ以上又は以下の量を使用してもよい。

本発明は更に、金属工作用水溶性潤滑剤組成物を必要とし且つ前記組成物を受容するのに適した金属に前記組成物を供給する方法にも関し、該方法は、アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル；スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；メルカプトカルボン酸；置換アミノ酸；有機スルホン酸；硫化ナトリウム又は硫化カリウム；硫化水素ナトリウム又は硫化水素カリウム；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第1の群(A)から選択される1種以上の水溶性成分と、

場合によりリン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2の群(B)から選択される1種以上の成分を含み、好ましくは水を残余とする液体潤滑剤組成物の水溶液の組成物を場合により希釈することにより金属工作用水溶性潤滑剤組成物の水溶液を調製し、前記金属工作用水溶性組成物を噴霧又は滴下す

ることにより、金属の工作部に前記水溶性組成物を供給することとを特徴とする。
例えば、本発明を使用すると、被工作金属の表面及び／又は工具の表面を本発明の組成物で潤滑した潤滑金属表面が得られる。例えば、このような潤滑は滴下、湿潤等の適当な任意手段や、本発明の組成物を所定の好ましい方法で被工作金属の表面に他の方法で同様に提供又は供給することにより実施され、本発明によると前記組成物は金属工作部品を製造するためにも使用される。

本発明の組成物を一般に塗布可能な温度は好ましくは当業者に達成可能な適当な温度であり、例えば液体中で測定した温度の非限定例は約32°F～約212°F以上又は以下である。当業者に自明の通り、金属工作と工具及び被工作金属のゾーンにおける温度は金属工作中に必然的に有意に上昇する。所望により、本発明の組成物を使用して工具により金属を工作しても

よく、その場合にはまず金属を洗浄してから金属に本発明を実施する。

当業者の自明の通り、本発明の組成物では種々の水溶性添加剤を使用して金属工作用途における組成物の使用に関する機能を拡張できるように性質を強化又は助長することができる。当業者に自明の型の添加剤としては、単純成膜潤滑剤及び／又は境界潤滑剤、腐食防止剤、酸化防止剤、洗剤及び分散剤、粘度指数向上剤、乳化調節剤、耐摩耗及び耐摩擦剤並びに抑泡剤が挙げられる。

例えば、境界潤滑を強化するためには、摩耗防止剤、減摩剤、摩擦調節剤等の添加剤を使用することができる。このような添加剤の典型例は金属ジアルキルジチオホスフェート、金属ジアリールジチオホスフェート、アルキルホスフェート、トリクレシルホスフェート、2-アルキル-4-メルカプト-1, 3, 4-チアジアソール、金属ジアルキルジチオカルバメート、金属ジアルキルホスホロジチオエート（金属は一般に亜鉛、モリブデン、タングステン又は他の金属である）、リン化脂肪及びオレフィン、硫化脂肪、オレフィン及びパラフィン、脂肪酸、ポリアルコキシ化脂肪酸、アルキレンオキシド、ポリエチレ

ンオキシド、ポリプロピレンオキシド、カルボン酸及びその塩、部分水解ヒマシ油等の脂肪酸のエステル、有機モリブデン化合物、二硫化モリブデン、グラファ

イト及び硼酸分散液である。このような境界潤滑添加剤は当業界で周知である。他の添加剤としては洗浄機能を提供する洗剤や分散剤が挙げられる。

本発明の液体組成物は所定のpH範囲で腐食防止剤として機能するが、別の成分が腐食防止剤として機能できないようなpH範囲で機能する腐食防止剤を本発明の組成物で使用してもよい。腐食防止剤の利用可能な例としては、ポリアミノ酸やホスホン酸（例えば $C_{12}H_{25}N(NH_2PO_3H)_2$ ）が挙げられる。当業界

で公知の腐食防止剤の典型例はベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、他の官能化ベンゾトリアゾール、クロム酸亜鉛、ジチオホスフェート（例えばジチオリン酸亜鉛）、アルカリ金属スルホネート、アルカノールアミン（例えばモノエタノールアミン及びトリエタノールアミン）及び種々の性質を提供するようにアルキル基の主鎖を置換した置換アルカノールアミン、アルキルアミン（例えばヘキシルアミン及びトリオクチルアミン）、硼酸化合物（例えば四硼酸ナトリウム、四硼酸カリウム又は五硼酸カリウム）、硼酸とアミンの混合物、高

pH（約10以上）のカルボン酸（例えばポリアスパラギン酸）及び硬水中で特に有用なアルキルアミノカルボン酸、モリブデン酸ナトリウム、硼酸エステル（例えば硼酸モノベンジル及び硼酸と種々のエタノールアミンのエステル（制生物剤としても機能））、カプリル酸、ノナン酸、安息香酸、安息香酸のニトロ誘導体、 α 、 ω -二酸（例えばセバシン酸）、安息香酸アナモニウム、ムチン酸、ヒドロキシ安息香酸、安息香酸ナトリウム、カルボン酸とカルボキシメチルチオ基のトリエタノールアミン塩（例えば1-1-（カルボキシメチルチオ）ウンデカン酸トリエタノールアミン塩）である。他の腐食防止剤としては、1-メチルイミダゾール、1-（3-アミノプロピル）イミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、その混合物等、アミン及び置換アミン（例えば2, 2'-エチレンジオキシビス（エチルアミン）、トリス（2-アミノエチル）アミン、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン）、長鎖モノ、ジ及びトリアミン（例えば4-（アミノメチル）-1, 8-オクタンジアミン、イミノビスプロピルアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、トリオクチルアミン）及びポリエチレンイミン、その混合物等が挙げられる。別の類

の防止剤は3-[N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等の生物緩衝剤である。更に、リジンやオルニチン等の塩基性アミノ酸を加えても腐食防止が得られる。リジンとオルニチンは非毒性で生分解性であり、環境に吸収され易い。腐食防止剤の詳細な説明はCorrosion Reviews, 11(1-2), 105~122頁, 1993に所収のAruna Bahadur著“Chromate Substitutes For Corrosion Inhibitors in Cooling Water Systems”に与えられており、この文献の内容全体を参考資料として本明細書の一部とする。

これらの液体は所望により鉄及び非鉄金属の両者の金属工作プロセスで使用することができる。真鍮、銅、アルミニウム及びチタン等の非鉄金属の試験によると、工作物は変色性付着物がつきにくい。Kaioteらの米国特許第4,971,724号に示されているように、ポリアスパラギン酸の塩の水溶液は鉄金属の腐食防止剤であることが認められている。従って、金属、特に鉄金属は有害な付着物がなく、実際に本発明の金属工作液により腐食から実質的に保護される。

本発明の水溶性金属工作液組成物は、その水溶液が無臭又はほぼ無臭であるという点で特に有利である。更に、これらの液体は水性含油液に通常見られるように工具作業領域の周囲に霧を発生しないことが判明した。霧が形成されないため、作業領域は機械から放出された液体とほぼ無接触に保たれ、作業者も金属工作液の汚染を殆ど受けない。このような液体は環境上の問題がないため、代替廃棄手段となり、費用の利点は明白である。

本発明の金属工作液は多種多様の金属の上述したような種々の金属工作用途で有用である。特に、鉄、銅（炭素鋼及び低合金炭素鋼）及びステンレス鋼等の鉄金属とニッケル合金の工作に有用である。本発明の液体で工作可能な非鉄金属は銅、真鍮、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニウム及びチタンである。更に、コバルト又はニッケル添加炭化タングステン等の材料から製造した合金又は複合材料も本発明の成分を使用して工作又は成形できる。アルミニウム金属を工作する場合には、 $C_{12}H_{25}N(CH_2PO_3H)_2$ （ドデシルアミンビスメチレンホ

スホン酸)をB群成分として使用すると好都合である。リシノール酸等の脂肪酸のポリアルキレンオキシド誘導体も使用できる。このような金属は本発明の水性液体により提供される減摩性に

より安全に工作される。

切削作業における本発明の金属工作液の特に重要な機能は、工具と工作物の温度を低く保つ冷却機能である。このような制御は工具の摩耗と工作物の変形を最小限にするのに役立つ。本発明の金属工作液の別の機能は、切削作業中に生じる工具とチップ間等の摩擦を減らす潤滑と、工具と工作物の間の摩擦の低減である。種々の型の切削作業では、一般に金属小片のチップが生じるが、これらのチップは即座に工作物から除去され、切削工具に付着しないという利点がある。

本明細書で使用する「水溶性」とは、非限定的な例として、物質が均質透明水溶液を形成する状態を意味する。本発明の組成物で有用な成分としては、A群成分単独又はA群成分とB群成分の組み合わせが水溶性である場合が挙げられる。

本明細書で使用する「金属工作」なる用語は、非限定的な例として切削、研削及び成形加工や同様の加工等が挙げられる。その開示内容全体を参考資料として本明細書の一部とするM. C. Shew, "Principles of Abrasive Processing", Clarendon Press, Oxford, 1996は所定の金属工作の側面について

て開示しているが、これによると、研削分野は「素材除去研削」と「成形及び仕上げ研削」の2分類に分けられる。第1の分類は加工後の表面の品質を考慮せずに不要な材料を除去することを主目的とする加工である。第2の分類は成形と仕上げを主目的とする作業であり、付着金属や摩耗面の少ない先鋭な切削縁部を提供するようにホイールを周期的に調整する必要がある。本発明は全種の研削及び成形を対象とする。例えば、研削種の例を挙げると、粗研削、精密研削、表面研削、円筒研削、心なし研削、内部研削、クリープフィード研削及び工具研削等である。

金属切削又は金属除去作業の非限定例としては、旋削、フライス削り、ホーニ

ング、孔あけ、のこ引き、リーマー仕上げ、ブローチ仕上げ、ねじ立て、平削り、中ぐり、ねじ切り等が挙げられる。非限定的な作業種の例は、その開示内容全体を参考資料として本明細書の一部とするM. C. Shaw, "Metal Cutting Principles", Clarendon Press, Oxford, 1984に記載されている。金属除去加工は、金属除去による1種の成形とみなされる。

成形加工は一般に金属を除去せずに付形するものである。非限定例としては、特にコイニング、煏発チューブ成形、コギング、ロール成形、バー鍛造、チューブローリング、曲げ、スタンピング及び引き抜きが挙げられる。このような加工には、「工作」点で金属に可塑性を誘導すると考えられる高圧が一般に必要であり、その結果、高温を伴う。理論の裏付けはないが、パッケージの極圧部分は金属表面の前処理中又は金属工作作業中に金属表面と化学的に反応すると考えられる。また、化学的に反応した膜を接触により除去することにより潤滑が生じるとも考えられる。更に、膜はその後の反応により再生されるとも考えられる。技術文献J. P. Byers, "Metalworking Fluids", Marcel Dekker, Inc., NY, 1994はこの点について記載しており、その開示内容全体を参考資料として本明細書の一部とする。

更に本明細書で使用する「金属工作」なる用語は、非限定例として部品に金属加工を実施する工具を使用する加工及び／又は工具の作用により金属工作される部品自体も意味する。

本明細書で使用する「ポリカルボン酸」なる用語は、2個以上のカルボン酸部分を含むカルボン酸又はその塩もしくはエス

テルを意味する。

本明細書で使用する不可機能効果とは、非限定例として夫々の成分単独で得られるよりも大きいA群及びB群成分の併用極圧潤滑効果を意味する。

当業者に自明の通り、本発明の組成物及び方法では(種々のA群及びB群成分と共に)アニオンの対イオンとしてナトリウム、カリウム、アンモニウム、有機

アンモニウム等のカチオンを使用し、これらのカチオンは理論の裏付けはないが、何らかの方法で性質の強化（例えば潤滑）に関与すると思われる。

本発明は、

アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えば $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数 1 ～ 6 のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し 2-ヒドロキシ酪酸と 3-ヒドロキシ酪酸は含まず、これらの酸は 2-ヒドロキシ酪酸又は 3-ヒドロキシ酪酸以外のものである）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル；スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄

化合物；メルカプトカルボン酸、塩及びエステル；アミン置換有機酸、塩及びエステル；置換アミノ酸、塩及びエステル；有機スルホン酸；硫化ナトリウム又は硫化カリウム；硫化水素ナトリウム又は硫化水素カリウム；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される 1 種以上の部分を含む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される 1 種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第 1 群（A）から選択される 1 種以上の水溶性成分と、場合により、

リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第 2 群（B）から選択される 1 種以上の成分を含み、（A）群及び（B）群の 1 種以上の成分の混合物として使用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する潤滑有効量の液体潤滑剤組成物を潤滑剤として金属に提供することを特徴とする金属工作

方法にも関する。

本発明は更に、金属工作用水溶性潤滑剤組成物をその受容に適した金属に供給

する方法に関し、該方法は、場合により前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物を希釈し、前記組成物を前記金属に有効に提供するように施用することにより金属の一部に場合により希釈するか又は希釈していない水溶性組成物を供給することを特徴とする。

本発明は更に、
アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えば C_{1-20} アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数1～6のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸は含まない）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル、スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；2-メルカプトカルボン酸；ケトン、塩及びエステル；アミン置換有機酸又はその塩；有機スルホン酸；硫化ナトリウム又は硫化カリウム；硫化水素ナトリウム又は硫化水素カリウム；遑

離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含む有機酸；遑離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第1群(A)から選択される1種以上の水溶性成分と、場合により、

リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2群(B)から選択される1種以上の成分を含み、(A)群及び(B)群の1種以上の成分を併用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する潤滑有効量の液体潤滑剤組成物を潤滑剤として金属に提供することを特徴とする金属工作用水溶性潤滑剤組成物の使用方法にも関する。

本発明は更に、

アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えばC₁~C₂₀アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、

スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数1~6のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸は含まない）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル；スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；メルカプトカルボン酸、ケト酸、塩及びエステル；アミン置換有機酸又はその塩；有機スルホン酸；硫化ナトリウム；硫化水素ナトリウム；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第1群（A）から選択される1種以上の水溶性成分と、場合により、リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第

2群（B）から選択される1種以上の成分を含み、（A）群及び（B）群の1種以上の成分の混合物として使用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する潤滑有効量の潤滑剤組成物を潤滑剤として金属に提供することを特徴とする金属工作方法にも関する。

本発明は更に潤滑金属表面にも関し、被工作金属の前記表面は、アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えばC₁~C₂₀アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数1~6のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸は含まない）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル、スルホン酸及び塩

；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；有機スルホン酸；硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカル

ボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、ケトン、カルボン酸エステル、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第1群（A）から選択される1種以上の水溶性成分と、場合により、リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2群（B）から選択される1種以上の成分を含み、（A）群及び（B）群の1種以上の成分の混合物として使用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する有効量の液体潤滑剤組成物を含む組成物と接触させている。

本発明は更に、金属工作部品又は被工作金属部品にも関し、前記工作は、アミド；ポリアミド；ポリアミノ酸、塩及びエステル；例えばC₁-C₂₀アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン等で官能化されているか又は官能化されていない炭素数1〜6のモノカルボン酸、塩及びエステル（但し2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸は含まな

い）；ポリカルボン酸、塩又はそのエステル；アミノ酸、塩及びエステル、スルホン酸及び塩；メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィドから選択される硫黄化合物；メルカプトカルボン酸、塩及びエステル；置換アミノ酸、塩又はエステル；有機スルホン酸；硫化ナトリウム又は硫化カリウム；硫化水素ナトリウム又は硫化水素カリウム；ケト酸、酸及びエステル；アミン置換有機酸又はその塩；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含

む有機酸；遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分と、更にスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、カルボン酸エステル、ケトン、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアールから構成される群から選択される部分を含む有機酸を含む第1群（A）から選択される1種以上の水溶性成分と、場合により、リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2群（B）から選択される1種以上の成分を含み、（A）群及

び（B）群の1種以上の成分の混合物として使用した場合に相乗潤滑又は付加機能効果を提供する有効量の液体潤滑剤組成物を前記金属に接触又は提供して製品を製造することにより実施されている。

本明細書に開示する組成物の製造及び使用方法は本明細書の読了後に当業者に自明である。請求項1の組成物においてA群成分は塩又はその混合物であるか、B群成分は塩又はその混合物であるか、A群とB群の成分の両者が塩又はその混合物であるか、A群とB群の成分のどちらも塩ではない。

1, 3, 6-トリカルボキシヘキサンはトリシアノヘキサンを水中で水酸化カリウムで加水分解することにより製造した。トリシアノヘキサンはアクリロニトリルの電気水素化二重化の副生物として得た。

本発明の組成物を製造する際に、当業者は一般にA群成分を場合によりB群成分に加え、選択量の水中で混合物を形成する。混合順序又は添加順序は問わない。組成物の製造温度は周囲温度でよく、圧力は標準大気圧でよい。水溶性成分の使用は必須である。

当業者に自明の通り、本発明の目的を達成するためには、有

効量のA群と場合によりB群の機能部分成分（潤滑剤）を本発明の組成物に加える。これは酸、塩、エステル又は混合形態、例えばイオン形態（例えば塩）で提供することができる。提供量は、本発明の組成物、使用方法又は製品に機能的潤滑有効量を提供するような量である。非限定的な例として潤滑剤の有効量は、当

業者に自明の通り、例えば被工作金属又は金属を工作する工具の表面を十分に潤滑し、高品質潤滑剤の目的を達成するような潤滑剤の量である。B群成分の不在でA群成分を使用する場合には、当業者に自明の通り、有効潤滑量のA群成分を含む水溶液を被潤滑金属又は工具の表面に施用すればよい。本発明は、A群成分とB群成分を併用する組成物も包含する。このような場合には有効潤滑量のB群成分を有効量のA群成分と併用する。実施例に記載する成分は特に指定しない限り、市販品である。

実施例

実施例 1

その開示内容全体を参考資料として本明細書の一部とするASTM D2783, "Standard Method for Measurement of Extreme-

Pressure Properties of Lubricating Fluids (Four-Ball Method)"の手順に従い、極圧四球試験を実施した。この試験を使用して定条件下の潤滑液の相対耐荷重性を格付けする。この試験では、3個の固定鋼球に対して1個の鋼球を荷重下に回転させる。下位の3個の球に試験潤滑剤を塗布する。試験の進行に伴って回転球に加える荷重を増し、溶接点以前の10種の増加荷重について球の磨痕直径を測定する。荷重摩耗指数(kgf)、平均磨痕直径(mm)及び溶接点(kgf)としてデータを下表1に報告する。荷重摩耗指数は加荷重に対する磨痕直径から計算する。溶接点直前の10種の最大荷重の補正加荷重(ヘルツ直径を相殺)を平均する。磨痕直径は常に同一加荷重で測定し、指数を液体と金属の関数とする。全試験は同一金属種で実施し、荷重摩耗指数を使用して一連の潤滑剤が摩耗を最小にする能力を格付けする。

表1は前記2試験を実施して得られた1組のデータであり、極圧四球試験の平均ヘルツ荷重、溶接荷重、非焼付荷重及び磨痕直径として四球極圧試験のデータを報告し、摩擦係数のデータも報告する。最大荷重及びトルク値はASTM法D2783

により測定した。

これらのデータから明らかなように、本発明の組成物は金属成形及び金属工作作業で非常に有用である。

その開示内容全体を参考資料として本明細書の一部とするASTM試験D3233B "Standard Test Methods for Measurement of Extreme Pressure Properties of Fluid Lubricants (Falex Pin and Vee Block Methods)" を液体温度49℃、290rpmで実施し、濃度は殆どの例で下記成分365ミリ当量/Lを提供する重量濃度とした。

試験成分は一般に容器で水に365ミリ当量/Lに溶かし、場合によりオルトリン酸として濃度約0.75%又は約1.5%のリン酸を添加し、組成物の残余は水とした。ASTM D2783極圧四球試験及びASTM D3233B Pin and Veeブロック試験を使用してこれらの試験材料を評価した。

下表1は、金属工作用として本発明の実施に有用な種々の成分に関する。(本実施例で塩を使用する場合には、特に指定し

ない限りカリウム塩を使用した。pHは一般に約9.5~10とした。)

ASTM D2783の結果の分析では、250~400kgfの溶接点を高極圧能とみなし、315を高極圧液体の平均値とする。500kgf以上の値は通常の高極圧性能よりも高いとみなす。試験の最大荷重は800kgfである。

表 1

数種の化合物の水中四球様圧及びビン&Vブロック評価

		ASTM D2783 四球様圧試験										ASTM 3233 様圧		***ビン&Vブロック試験**	
化合物	mg/g	KHP0 ₁ (重量%30, として換算)	摩擦 指数	荷重 kg	溶接 荷重 kg	最終 非焼付 荷重	溶接前 最終荷重 磨損直径 mm	摩擦 係数	最大荷重 K 1b	in-lb	トルク				
水		0	10.8	125	na	na	2.97								
水		0	12.2	125	na	na	2.79	0.25	0.605		7				
水		0.05	13.8	128	na	na	2.87								
水		0.4	24.41	200	na	na	1.75	0.23	2.549		131				
水		0.75	56.2	400	na	na	1.5								
水		0.75	56.4	400	na	na	1.79	0.19	2.5		112				
水		0.75	58.1	400	na	na	1.54	0.23	2.612		105				
水		1.5	63.3	400	na	na	1.45								
2.48%硫酸ナトリウム	365	0	26.59	250	na	na	2.52								
2.48%硫酸ナトリウム	365	0.75	61.54	400	na	na	1.47								
3.29%乳酸	364	0	22.42	160	na	na	1.68								
3.29%乳酸	364	0.75	76.43	500	na	na	1.86								
4.6%4-ヒドロキシ酸	365	0	20.4	160	na	na	1.64	0.08	4.5		85				
4.6%4-ヒドロキシ酸	365	0.75	63.3	400	na	na	1.49	0.1	4.418		102				

na=該当なし。

最大荷重 800kg 14.5K 1b。

KHP0₁ = オルトリン酸二ナトリウム。

KPA=ポリアスバラギン酸のカリウム塩(又はポリアスバラギン酸カリウム)。

表 1 (続き)

数値の化合物の水溶液中四球極圧及びピン&Vブロック評価									
化合物	mg/L	K _{sp} (単量として換算)	***ASTM D2783 四球極圧試験***				ASTM 3233 極圧		
			荷重 指数	溶媒 荷重	最終 非焼付 荷重	溶接面 最終荷重 硬度	摩擦 係数	最大荷重	トルク
化合物	mg/L	K _{sp} (単量として換算)	kg	kg	kg	na		klb	in-lb
11.1%オクタタン酸	771	0	23.62	126	24	1.62	0.06	3,709	48
11.1%オクタタン酸	771	0.75	70.73	400	na	1.25	0.05	4,356	45
10.68%リシノール酸		0	32.8	126	50	2.05	0.16	3,099	45
10.68%リシノール酸		0.75	48	250	32	1.24	0.06	3,815	43
3.5%ポリグリオキシル酸ナトリウム	364	0	22.38	160	na	1.44			
3.5%ポリグリオキシル酸ナトリウム	364	0.75	59.37	400	na	1.52			
2.74%Li-酒石酸	364	0	40.8	315	na	1.61	0.11	4.5	109
2.74%Li-酒石酸	364	0.75	87.65	620	na	2.06	0.1	4.5	101
2.47%リンゴ酸	368	0	39.75	315	na	1.78	0.12	4.5	116
2.47%リンゴ酸	368	0.75	107.7	800	na	2.28	0.18	3.02	122
2.34%クエン酸	365	0	40.17	315	na	1.58	0.14	3,578	107
2.34%クエン酸	365	0.75	90.23	620	na	1.75	0.11	4.5	106
1.64%檸檬酸	364	0	25.4	200	na	1.69	0.12	4.5	115
1.64%檸檬酸	364	0.75	88.6	620	na	2.14	0.16	3,648	131
2.15%コハク酸	364	0	38.9	325	na	1.76	0.11	4.5	102
2.15%コハク酸	364	0.75	91.1	620	na	1.73	0.11	4.5	112
2.65%1,3,6-トリカルボキシヘキササン	364	0	21.4	200	na	1.754	0.078	4.5	76
2.65%1,3,6-トリカルボキシヘキササン	364	0.75	168.2	>800	na	1.744	0.09	4.15	81

表 1 (続き)

板状の化合物の水中西球絶圧及びビン&Vブロック評価												
			ASTM D2783 四球絶圧試験				ASTM 3233 絶圧					
化合物	化合物 mg/L	K ₁ PO ₄ (重量%PO ₄ として換算)	荷重 指数	溶接 荷重 ¹ kg	最終 非焼付 荷重 ¹ kg	溶接前 最終荷重 ¹ kg	溶接後 最終荷重 ¹ kg	***ビン&Vブロック試験** 最大荷重 ¹ トルク K lb	***ビン&Vブロック試験** 最大荷重 ¹ トルク in-lb			
化合物												
2.13%	364	0	103.15	800	na	na	1.99					
1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸												
2.13%	364	0.75	117.78	800	na	na	1.86					
1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸												
2.14%	364	0	81.5	620	na	na	1.9	0.2	3.097	127		
1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸												
0.43%	73	0	16.2	160	na	na	2.18	0.02	4.5	15		
1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸												
0.43%	73	0.28	22.3	200	na	na	1.85	0.17	3.54	132		
1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸												
7.58 重量%硝酸リジン	364	0	28.03	200	na	na	1.39	0.09	4.5	84		
7.58 重量%硝酸リジン	364	0.75	60.28	400	na	na	1.42	0.09	4.5	92		
2.625%ポリアクリル酸	364	0	86.21	620	na	na	1.76					
2.625%ポリアクリル酸	364	0.75	123.52	800	na	na	1.73					
NTA ナトリウム, 3.35%	388	0	28.9	250	na	na	1.94					
NTA ナトリウム, 3.35%	388	0.75	53.6	400	na	na	1.59					
3.28%	365	0	88.5	620	na	na	1.75	0.13	4.176	78		
2-ホスホン-1,2,4-ブタントリカルボン酸												

表 1 (続き)

数種の化合物の水・四球極圧及びビン&Vブロック評価									
化合物	K _{OW} (塩基%PO, として換算)	高炭 降炭 指数	***ASTH D2783 四球極圧試験***				ASTM 3233 腐圧		
			高炭 降炭 指数	高炭 降炭 指数	高炭 降炭 指数	高炭 降炭 指数	ASTM 3233 腐圧	ASTM 3233 腐圧	ASTM 3233 腐圧
化合物	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	ASTM 3233 腐圧	ASTM 3233 腐圧	ASTM 3233 腐圧
3.28% 2-オスホノ-1,2,4-ブタントリカルボン酸	365	0.75	112.1	800	na	1.87	0.11	3.72	90
0.66% 2-オスホノ-1,2,4-ブタントリカルボン酸	73	0	16.67	126	na	2.3	0.38	1.045	103
0.66% 2-オスホノ-1,2,4-ブタントリカルボン酸	73	0.75	72.28	500	na	1.58	0.16	2.762	97
4.79% 6-アミノカプロン酸	365	0	13.9	126	na	1.99	0.09	4.5	89
4.79% 6-アミノカプロン酸	365	0.75	57.5	400	na	1.62	0.09	4.5	86
2.43% アスバラギン酸	365	0	23.6	200	na	1.85			
2.43% アスバラギン酸	365	0.05	28.6	250	na	1.99			
2.43% アスバラギン酸	365	0.75	82.8	620	na	2			
4.85% アスバラギン酸	365	1.5	109.2	800	na	1.93			
4.85% アスバラギン酸	730	0	30.2	250	na	1.93	0.15	2.821	99
7.29% L-アスバラギン酸	730	0.75	67.4	500	na	1.8	0.14	3.666	103
9.72% L-アスバラギン酸		0	29.6	250	na	1.99	0.16	2.426	86
2.68% L-グルタミン酸	364	0	34.5	315	na	2.57	0.17	2.643	93
2.68% L-グルタミン酸		0	30.96	250	na	1.95	0.16	1.949	71
2.68% L-グルタミン酸	364	0.75	118.46	800	na	1.83	0.13	3.521	96
6.55% N-コイグルタレート		0	27.07	126	40	1.31	0.12	2.8	55
6.55% N-コイグルタレート		0.754	107.66	620	na	1.68	0.08	4.428	58
5.66% ヒスチジン	365	0	23.63	200	na	2.23	0.1	4.5	94

表 1 (続 き)

数種の化合物の水申四球極圧及びビン&Vブロック評価									
化合物	Meq/L	K ₂ HPO ₄ (重量%PO ₄ として換算)	***ASTM D2753 四球極圧試験***			ASTM 3233 極圧			トルク
			荷重 摩耗 指数	溶接 荷重	最終 非焼付 荷重	最終荷重 網目径	摩擦 係数	最大荷重 K lb	
5.66%ヒスチジン	365	0.75	67.92	500	na	1.77	0.11	4.5	106
5.76% アルギニン	331	0	16.9	160	na	2.28	0.1	3.2	72
5.76% アルギニン	331	0.75	98.7	620	na	1.67	0.105	3.55	83
6.15%塩酸オルニチン	355	0	24.7	200	na	1.49	0.09	3.727	96
6.15%塩酸オルニチン	365	0.75	91.8	620	na	1.81	0.08	3.927	92
6.03%フェニルアラニン	365	0	17.8	126	na	1.79	0.07	4.5	65
6.03%フェニルアラニン	365	0.75	31.31	200	na	1.23	0.07	3.75	62
4.81% L-アスパラギン	364	0	24.11	200	na	2.01			
5.33 重量% L-グルタミン	364	0.75	112.64	800	na	1.88			
5.33 重量% L-グルタミン	364	0	24.2	200	na	2.1	0.15	2.207	78
3.838 重量% DL-セリン	365	0	96.2	620	na	1.7	0.11	4.5	104
3.838 重量% DL-セリン	365	0	22.7	200	na	2.13	0.15	2.557	95
2.68%グリシン	357	0	55.9	500	na	1.78	0.1	4.5	93
2.74%グリシン	365	0.75	17.5	200	na	2.6	0.27	0.3	27
5.51%ポリグルタミン酸, ナトリウム	363	0	113.4	800	na	1.89	0.091	4.5	88
5.51%ポリグルタミン酸, ナトリウム	383	0.75	98.07	620	na	1.5			
6.15%ポリアスパラギン酸ナトリウム	401	0	34	250	na	1.51			
1%ポリアスパラギン酸ナトリウム	73	0.15	22.06	200	na	2.22	0.11	3.161	89
2.5%ポリアスパラギン酸ナトリウム	182	0	22.94	200	na	1.87			

表 1 (続き)

各種の化合物の水申四球極圧及びペン&Vブロック評価												
化合物	化合物 mg/L	K ₂ HPO ₄ (重量%PO ₄ として換算)	***ASTM D2783 四球極圧試験***				ASTM 3233 減圧				トルク in-lb	
			荷重 消耗 指数 kg	密接 荷重 kg	最終 非焼付 荷重 kg	溶接前 最終荷重 mm	摩擦 係数	最大荷重 ¹ K lb	***ペン&Vブロック試験**			
2.5%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	182	0.375	55.2	400	na	1.72	0.1	3.693			91	
2.5%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	182	0.75	77.03	500	na	1.48						
2.5%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	182	1.5	87.93	500	na	1.32						
5%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	365	0	31.7	250	na	1.69						
5%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	365	0	41	315	na	1.68						
5%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	365	0	39.03	315	na	1.77	0.09	3.864			74	
6%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	365	0.75	96.95	620	na	1.65	0.1	4.044			82	
6%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	365	0.75	122.29	800	na	1.73	0.11	3.743			93	
5%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	365	0.75	119.2	800	na	1.79						
10%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	730	1.5	136.86	800	na	1.6	0.08	4.125			70	
ポリアスバスパラギン, 4.16%	364	0	30.1	250	na	1.54						
ポリアスバスパラギン, 4.16%	364	0.75	97.2	620	na	1.58						
5.59%ポリアスバスパラギン酸ナトリウム	365	0	50.9	400	na	1.79						

表 1 (続き)

数種の化合物の水溶液中四球極圧及びピン&Vブロック評価												
化合物	mg/L	K ₁ HPQ ₄ (重量%PO ₄ として換算)	***ASTM D2783 四球極圧試験***				ASTM 3233 極圧					
			花重	溶接	溶接	溶接	***ピン&Vブロック試験**	摩擦	係数	最大荷重	トルク	in-lb
			消耗 指数	荷重	非焼付 荷重	最終荷重						
			Kg	Kg	Kg	mm						
5.59%ポリアスバラギン酸カリウム	365	0	52.22	400	na	1.86			0.19	2.434		73
5.59%ポリアスバラギン酸カリウム	365	0.05	53.4	400	na	1.59						
5.59%ポリアスバラギン酸カリウム	365	0.75	124.1	800	na	1.75						
5.59%ポリアスバラギン酸カリウム	365	0.75	128.72	800	na	1.77			0.1	3.831		89
5.59%ポリアスバラギン酸カリウム + 1.86% 1-ヒドロキシエチリデン- 1,1-ジホスホン酸(HEDP)	365	1.5 90mM HEDP	91.2	>800	na	1.94			0.12	3.443		89
4.17%ウシ血清アルブミン	365	0	58.7	250	100	1.15			0.24	1.092		96
4.17%ウシ血清アルブミン	365	0.75	103.1	620	na	1.58			0.22	1.151		78
1%ウシ血清アルブミン		0.5	81.2	500	na	1.47			0.19	2.899		116
4.20%ウシソマトロピン		0	55	200	125	1			0.26	2.082		86
4.20%ウシソマトロピン		0.75	102.5	620	na	1.71			0.12	2.593		67
4.17%ウシ血清アルブミン		0	58.7	250	100	1.15			0.24	1.092		96
4.17%ウシ血清アルブミン		0.75	103.1	620	na	1.58			0.22	1.151		78
尿素, 2.19%	365	0	13.5	125	na	2.71						
尿素, 2.19%	365	0.75	68.1	500	na	1.65						
2.96%尿素	493	1.5	99.92	620	na	1.5			0.16	3.366		110

表 1 (続き)

試験の化合物の水相四級極圧及びペン及びVブロック評価											
化合物	化合物 mg/L	K ₁₀ (重量%) として換算)	***ASTM D2783 四級極圧試験***								
			荷重 損失 割合 %	溶剤 重量 %	最終 非焼付 灰量 %	溶解前 最終重量 %	極度直性 係数	ASTM 3233 極圧 試験 係数	ASTM 3233 極圧 試験 係数		
										ASTM 3233 極圧 試験 係数	ASTM 3233 極圧 試験 係数
2.59 重量% ポリアクリルアミド	364	0	37.12	315	na	1.75	0.12	4.5	1n-1b	1n-1b	
2.59 重量% ポリアクリルアミド	364	0.75	121.75	800	na	1.81	0.1	4.5	9s	9s	
3.62 重量% ポリ(2-エチル-2-オキサリリン)	365	0	24.12	126	na	1.11	0.1	4.166	71	71	
3.62 重量% ポリ(2-エチル-2-オキサリリン)	365	0.75	118.52	800	na	1.81	0.09	4.5	87	87	
4.27% スクシナミン酸	365	0	22.7	200	na	2.21	0.23	1.928	81	81	
4.27% スクシナミン酸	365	0.75	116	800	na	1.88	0.13	4.5	124	124	
1.86% ビウレット	361	0	13.33	126	na	2.47					
1.86% ビウレット	361	0.75	54.65	400	na	1.64					
3.25 重量% オキサミン酸	365	0	29.61	250	na	2	0.31	1.6	78	78	
3.25 重量% オキサミン酸	365	0.75	94.67	620	na	1.81	0.19	2.531	113	113	
4.2% マレアミン酸	365	0	30.18	250	na	1.94	0.15	3.279	97	97	
4.2% マレアミン酸	365	0.75	117.53	800	na	1.84	0.19	2.546	113	113	
4.71 重量% ビログルタミン酸	365	0	24.69	200	na	1.78	0.1	4.5	98	98	
4.71 重量% ビログルタミン酸	365	0.75	96.3	620	na	1.53	0.11	4.5	111	111	
L-シスチン, 4.37%	364	0	>860	>860	na	1.94	0.1	4.082	88	88	
L-シスチン, 4.36%	364	0.75	126.4	800	na	1.58	0.1	4.185	90	90	
4.4% L-シスチン	363	0	114.37	800	na	2	0.08	>4.5	81	81	
4.42% L-シスチン	364	0.75	>860	>860	na	2.34	0.09	4.314	87	87	
0.0567% L-シスチン	4.7	0	15.84	125	na	2.31	0.05	1.935	14	14	
0.0567% シスチン	4.7	0.75	59.48	400	na	1.48	0.23	2.488	121	121	
5.44% メチオニン	364	0	38.06	250	na	1.33	0.09	4.232	82	82	

表 1 (続き)

数種の化合物の水中共球極圧及びピン&Vブロック評価												
化合物	化合物 meq/L	K ₂ HPO ₄ (重量%PO ₄ として換算)	***ASTM D2783 四球極圧試験***				ASTM 3233 極圧					
			荷重	溶核	最終 非焼付 片重	溶接前 最終片重	***ピン&Vブロック試験**					トルク
			摩耗 指数 Kg	荷重 Kg	片重 Kg	片重 Kg	摩擦 係数	最大荷重 Kg	最大荷重 Kg	最大荷重 Kg	最大荷重 Kg	
5.44%メチオニン	364	0.74	64.17	400	na	na	1.33	na	0.06	4.464	70	70
5.45%ベニシラミン	365	0	84	500	na	na	1.49	na	0.077	4.5	75	75
5.45%ベニシラミン	365	0.76	91.4	500	na	na	1.31	na	0.077	4.5	75	75
0.545% ベニシラミン	36.5	0	12.6	125	na	na	2.4	na	0.248	0.3	22	22
0.545% ベニシラミン	36.5	0.75	12.7	125	na	na	1.41	na	0.124	4.5	120	120
4.38% 酸化ナトリウム	561	0	108.15	800	na	na	1.92	na	0.2	2.139	94	94
4.38% 酸化ナトリウム	561	0.75	nd	>800	na	na	2	na	0.19	2.122	92	92
6.17% N-ホスホノメチルグリシン	365	0	66.3	500	na	na	1.55	na				
6.17% N-ホスホノメチルグリシン	365	0.75	84.1	620	na	na	2	na				

表 1 (続き)

数値の化合物の水申四球極圧及びビン&Vブロック評価												
			ASTM D2783 四球極圧試験				ASTM 3233 極圧					
		化合物	荷重	溶接	最終	溶接荷	***ビン&Vブロック試験***			ASTM 3233 極圧		
			摩耗 指数	荷重 ¹ Kg	非焼付 荷重 ¹ Kg	最終荷重 ¹ Kg	摩擦 係数	最大荷重 ¹ Kg	トルク 1h-1b			
化合物	mg/L	mg/L	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg
6.17% N-ホスホノメチルグリシン	355	1.51	105.5	800	na	2.15	na	0.13	3.541	87	87	87
0.81% 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸		0	39.1	315	na	1.79	na	0.09	4.089	87	87	87
0.81% 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 +		0	77.2	500	na	1.63	na	0.09	4.089	87	87	87
5.59% ポリアスバキシン酸カリウム												
4.13%		0	86	620	na	1.9	na	0.09	4.5	92	92	92
N,N-ジ(2-カルボキシメチル)-N-メチルホスホン酸												
1.79% N-ホスホノメチルグリシン		0	63.4	500	na	1.69	na	0.09	4.5	86	86	86
1.79% N-ホスホノメチルグリシン +		0	55.4	400	na	1.62	na	0.08	4.5	75	75	75
5.59% ポリアスバキシン酸カリウム												
0.064% ピロリン酸ナトリウム	2.4	0	14.63	126	13	2.56	na	0.18	0.505	25	25	25
1.147% ピロリン酸ナトリウム	43.1	0	33.56	250	na	1.47	na	0.27	1.866	114	114	114

表 1 (続き)

数種の化合物の水申球塩圧及びビン&Vブロック評価									
化合物	化合物 mg/L	K ₂ PO ₄ (質量%PO ₄ として換算)	***ASTM D2783 四球校正試験***			ASTM 3233 塩圧			***ビン&Vブロック試験** トルク
			荷重 kg	溶接 荷重	最終 非換付 荷重	溶接前 圧線荷重 mm	摩擦 係数	最大荷重 K lb	
化合物			kg	kg	kg	mm		K lb	in-lb
0.057%ピロリン酸ナトリウム	2.15	0.75	53.57	400	na	1.62	0.16	3.317	114
6.26% 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	304	0		>800	na	2.07			
6.26% 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	304	0.75		>800	na	2.02			
6.755 重量% 0-ホスホセリン	365	0	92.6	620	na	1.09	0.08	4.5	77
0.676 重量% 0-ホスホセリン	36.5	0	21.2	200	na	2	0.23	2.465	86
1.71% グリセロール-2-リン酸 Na	79.2	0	28.4	250	na	1.86	0.21	2.576	108
1.71% グリセロール-2-リン酸 Na	79.2	0.75	76.35	500	na	1.68	0.17	2.708	102
3.28% 1,3-ジヒドロキシアセトン ダイマー	182.4	0	19.53	160	na	2.47			
3.28% 1,3-ジヒドロキシアセトン ダイマー	182.4	0.75	71.46	500	na	1.59			
7.26% 2,4,6-トリクロロフェノール	364.4	0	70.33	400	na	1.46	0.1	3.836	80
7.13% 2,4,6-トリクロロフェノール	361	0.75	88.97	500	na	1.4	0.17	2.291	88
1.26 重量% K2B10O16・8H2O	21.5 mg/L	0	63.6	500	na	1.92	0.14	3.605	108
1.26 重量% K2B10O16・8H2O + 5.59 重量% KPA	21.5/ 365	0	90.1	620	na	2.05	0.09	4.5	91

表 1 (続き)

数種の化合物の水申四球極圧及びビン&Vブロック評価									
ASTM D2783 四球極圧試験									
化合物	K ₂ HPO ₄ (電量%PO ₄ として換算)	荷重 摩耗 指数	溶接 荷重 Kg	最終 非焼付 荷重 Kg	溶接 直前 乾燥直後 重量	ASTM 323 極圧 ***ビン&Vブロック試験** 摩擦係数 最大荷重 トルク K lb in-lb			
							化合物	mg/L	mg
3.63%ポリ(2-エチル-2-オキソソリン) + 1.26% 五硫酸カリウム八水和物	0	59.4	400	na	1.48	0.08	4.5	82	
2.68% L-グルタミン酸 + 1.26% 五硫酸カリウム八水和物	0	84.5	620	na	1.93	0.1	4.5	94	
2.43% L-アスパラギン酸 + 1.26% 五硫酸カリウム八水和物	0	83.4	620	na	1.96	0.12	3.629	94	
2.34% クエン酸 + 1.26% 五硫酸カリウム八水和物	0	104.5	800	na	2.36	0.11	3.564	93	
2.47% リンゴ酸 + 1.262% 五硫酸カリウム八水和物	0	84.8	620	na	2	0.14	3.664	109	
2.19% 尿酸 + 1.26% 五硫酸カリウム八水和物	0	48.3	400	na	1.74	0.13	4.241	111	
0.49% 尿酸 + 5.59% XPA 0.49% 尿酸	732/365	73.3	500	na	1.7	0.1	3.943	89	
2.79% ポリアスパラギン酸カリウム + 1.22% ポリアクリレート	253/111	18.9	180	na	2.04	0.07	2.577	21	
2.79% ポリアスパラギン酸カリウム + 1.22% ポリアクリレート, カリウム塩	253/111	149.5	800	na	1.463	0.113	2.7	70	

表 1 (続き)

数種の化合物の水、四球極圧及びペン&Vブロック評価									
化合物	化合物 mg/L	K ₁ HPQ ₁ (重量%PO ₁ として換算)	***ASTM D2783 四球極圧試験***			ASTM 3233 極圧			
			荷重 kg	摩擦 指数	溶液 荷重 kg	最終 非焼付 荷重 kg	溶液内 最終荷重 mg	溶液内 最終荷重 mg	ASTM 3233 極圧 係数 K lb
2.1% ポリアクリレート、カリウム塩	191	0	17	160	160	na	1.759	0.111	3
2.1% ポリアクリレート、カリウム塩	191	0.75	162.7	800	800	na	1.978	0.154	2.5
0.41% ポリアクリレート、カリウム塩	37	0	10.1	126	126	na	2.594	破損	破損
0.41% ポリアクリレート、カリウム塩	37	0.75	64.4	400	400	na	1.22	0.224	2.1
0.41% ポリアクリレート + 0.58% ポリアスバギン酸カリウム	57/36.6	0.75	85	500	500	na	1.365	0.192	2
2.59% ポリアクリルアミド	364	0	37.4	315	315	na	1.75	0.12	4.5
2.79% KPA +	364	0.75	118.4	800	800	na	2.13	0.11	4.162
1.3% ポリアクリルアミド	182/183	0	53.1	400	400	na	1.62	0.08	4.242
2.79% KPA +	182/183	0.75	123.4	800	800	na	1.75	0.1	3.974
0.52% ポリアクリルアミド	73	0	17.8	126	126	na	2.3	0.03	0.84
0.52% ポリアクリルアミド	73	0.75	69.45	500	500	na	1.73	0.16	3.149
2.86% ポリエチレンイミン - 80% エトキシ化		0	21.22	160	160	na	1.85	0.12	2.899
2.86% ポリエチレンイミン - 80% エトキシ化		0.75	76.07	500	500	na	1.58	0.09	4.5
4.79% 6-アミノカプロン酸		0.75	57.5	400	400	na	1.62	0.09	4.5

表 1 (続き)

数種の化合物の水・四球極圧及びペン&Vブロック評価									
化合物	化学物 mg/L	K ₁ PQ ₁ (重量%PQ ₁ として換算)	***ASTM D2783 四球極圧試験***			ASTM 3233 極圧			
			荷重 mg	溶液 重量	最終 非焼付 荷重	溶液前 溶液付 荷重	摩擦 係数	最大荷重 K lb	トルク in-lb
5.48 重量%メルカプトコハク酸	365	0					0.01	4.5	93
5.48 重量%メルカプトコハク酸	365	0.75					0.09	4.5	90
3.31 重量%ジメルカプトコハク酸	365	0					0.11	4.431	118
3.31 重量%ジメルカプトコハク酸	365	0.75					0.23	2.196	116
3.36 重量%メルカプト酢酸	365	0					0.09	4.5	88
3.36 重量%メルカプト酢酸	365	0.75					0.11	3.655	89
3.87 重量% 2-メルカプトプロピオン酸	365	0					0.1	4.172	85
3.87 重量% 2-メルカプトプロピオン酸	365	0.75					0.1	3.215	73
5.85 重量%(α)-ヒドロキシオクタン酸	365	0					0.18	1.776	43
5.85 重量%(α)-ヒドロキシオクタン酸	365	0.75					0.16	3.528	45
7.894 重量%12-ヒドロキシドデカン酸	365	0					0.12	3.356	47
7.891 重量%12-ヒドロキシドデカン酸	365	0.75					0.07	3.307	56
0.75 重量%P04									
3.8% ジオオジプロピオン酸	365	0	98.2	620	na	1.63	0.19	2.5	111
3.8% ジオオジプロピオン酸	365	0.75	130.97	800	na	1.67	0.21	2.24	107

実施例 2

ASTM D2783及びASTM 3233Bの手順を使用して一連の実験を実施し、数種の化合物から選択した組成物の極圧潤滑性を試験した。溶液のp

Hは一般に約1.0に調整した。結果を図1～12に示す。図1はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下でポリグルタミン酸ナトリウムを使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図2はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下でポリアスパラギンを使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図3はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下でL-アスパラギン酸を使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図4はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下でL-アスパラギンを使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図5はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下でL-シスチンを使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図6はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下でL-シスチン及びL-システインを使用した場合の荷重に対するトルクを示す。図7はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下でジチオプロピオン酸を使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図8はオルトリン酸カリウムの存在下及

び不在下で尿素を使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図9はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下で1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸を使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図10はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下で2-ホスホノ-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸を使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図11はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下で硫化ナトリウムを使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図12はオルトリン酸カリウムの存在下及び不在下で2-ホスホノ-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸 (P B T C) を使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図14はオルトリン酸の存在下及び不在下でウシ血清アルブミンを使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図15はリン酸の存在下及び不在下でポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)を使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図16はリン酸の存在下及び不在下でリンゴ酸を使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図17はリン酸の存在下及び不在下でトリカルボキシヘキサンを使用した場合の加荷重に対する癰痕直径を示す。図18はリン酸の存在下及び不在下でスクシナミン酸を使用した場合

の加荷重に対する磨痕直径を示す。

実施例3

1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸を水に溶かし、pHを1.0に調整することにより、試験溶液を調製した。四球極圧機を使用して溶液を試験した。磨痕直径と溶接が生じた加荷重を測定した。図13は四球極圧試験の結果を示す。高圧はB群成分の存在下又は不在下で使用可能なこの分子の独立潤滑性を示す。

実施例4

ウシソマトロピン(bST)は例えばA群成分として本発明で使用可能な動物タンパク質である。bST溶液をASTMD4172 "Wear Preventative Characteristic of Lubricating Fluids (四球試験)"によりアルミニウム球と鋼球で試験した。下表11に示す全3種のbST濃度で試験中にノイズは発生しなかった。磨痕直径と摩擦係数は液体が潤滑能をもつことを示す。

表 11

	アルミニウム 四球	鋼 四球	Timken 摩擦係数
	磨痕直径 mm	磨痕直径 mm	鋼 2 lb
bST 1.0%	0.81	0.56	0.16
bST 1.0%	0.72	0.55	測定せず
bST 2.0%	0.50	0.55	0.17

図14から明らかなように、ASTM法D2783Bによると、bSTとリン酸の混合物は相乗極圧潤滑効果を生じ、bST単独では溶接荷重200kgであったが、bSTとリン酸を併用すると溶接荷重は620kgであった。

実施例5

7, 5%ウシ血清アルブミン(BSA)と5, 0%リン酸(PO_4^{3-})の水溶液(pH8, 50)を水で9:1に希釈し、鋼リングと炭素鋼ブロックを使用するTimken試験機で試験した処、0, 20の摩擦係数が得られた(条件: 加

えた法線力21b)。使用したウシ血清アルブミンの起原は、熱衝撃法により分離したフラクションV材料とした(材料はSigma Chemical Companyから入手)。

3個の固定アルミニウム球と1個の回転鋼球を使用して四球

試験機でBSAの水溶液を試験した。7.5%BSA溶液は磨痕直径0.7mmであり、試験中にノイズを発生しなかった。0.75%BSA溶液は磨痕直径0.6mm(mm=ミリメートル)であり、同様に試験中にノイズを発生しなかった。ASTM法D2783を使用すると、BSAとリン酸の混合物は相乗極圧潤滑効果を生じ、リン酸の不在下では溶接荷重250kgであったが、リン酸を加えると溶接荷重620kgであった。

実施例6

1重量%ドデシルアミノ-N,N-ビスメチレンホスホン酸水溶液をpH約6に調整し、参考資料として本明細書の一部とするASTM D4172 "Wear Preventative Characteristic of Lubricating Fluids (四級試験)"に記載されている試験法を使用してアルミニウム球と鋼球で試験した。磨痕直径は鋼0.45mm、アルミニウム0.55mmであり(下表111参照)、試験中にノイズ(試験自体の雑音)は発生しなかった。これらの結果から明らかなように、液体は潤滑能をもつ。本実施例はB群成分を使用せずにA群成分のみを使用して本発明を実施した例である。

実施例7

1重量%オクチルスルホニル酸水溶液をpH約9に調整し、参考資料として本明細書の一部とするASTM D4172 "Wear Preventative Characteristic of Lubricating Fluids (四級試験)"に記載されている試験法を使用して6061アルミニウム球で試験した。アルミニウムの磨痕直径は0.49mmであり(下表111参照)、試験中にノイズは発生しなかった。356アルミニウムブロックに201

／４”の孔をあける方法を使用してこの溶液を更に試験した。孔あけ工程中にノイズは発生せず、過大な孔は認められなかった。これらの結果から明らかなように、液体は潤滑能をもつ。本実施例はＢ群成分を使用せずにＡ群成分のみを使用して本発明を実施した例である。

表 III: A 群のみを使用した実施例

番号	化合物名	化合物式	AI 四球 1% 炭素直徑	AI 四球 1% ノイズ	ノイズなし AI 孔あけ 孔数
1	オクタチルチオアロバン酸	$C_8-S-C_8CO_2H$	0.48	なし	20
2	オクタチルチオアロバン酸	$C_8-S-C_8CO_2H$	0.6	なし	NT
3	オクタチルチオアロバン酸	$C_8-SO_2-C_8CO_2H$	0.49	なし	19-20
4	(オクタチル/デシル)オキシプロパン酸	$(C_8/C_{10})-O-C_3CO_2H$	0.4	なし	20
5	ドデシルオキシプロパン酸	$C_{12}-O-C_3CO_2H$	0.4	なし	20
6	モノオクタチルスクシネート	$C_8-O_2(O)C_2CO_2H$	0.53	なし	NT
7	N-オクタチルホルニルアロバン酸	$C_8-SO_2NHC_2CO_2H$	0.98	僅かにあり	NT
8	ノニルアミノホルニルアロバン酸	$C_9-NHSO_2C_2CO_2H$	0.5	なし	NT
9	ノニルアミドアジピン酸	$C_9-NHCO_2C_6CO_2H$	0.45	なし	18-20
10	N-コイルグリシン	$C_{11}(ブレンド)-CONHCH_2CO_2H$	0.45	なし	NT
11	ドデシルトリエトキシスルファート	$C_{12}O_3(EO)_3SO_3OH$	0.72	なし	NT
12	ドデシルトリエトキシスルファート	$C_{12}O_3(EO)_3SO_3OH$	0.74	なし	NT
13	ドデシルアミノビスメチレンホスホン酸	$C_{12}-N(CH_2PO(OH)_2)_2$	0.55	なし	20
14	オクタチルアミノビスメチレンホスホン酸	$C_8-N(CH_2PO(OH)_2)_2$	0.78	なし	NT
15	4-メチルチオ-8-ヒドロキシ酸	$MeSC_4CH(OH)CO_2H$	0.8	なし	NT
16	ドデシルフェニルホルホン酸	$C_{12}-Ar-SO_2H$	0.53	なし	NT
比較例					
1	N-ラウロイルサルコシン酸	$C_{12}-COH(EO)_2CH_2CO_2H$	0.48	なし	NT
2	N-オレイルサルコシン酸	$C_9-CO-CO-N(CH_2)CH_2CO_2H$	0.5	なし	NT
3	ドデシルコハク酸	$C_{12}-CH(CO_2H)CH_2CO_2H$	0.72	なし	NT
4	レシノール酸	$C_7-CH(OH)-CH_2CH=CH-C_4CO_2H$	0.45	なし	NT
5	ラウリン酸	$C_{12}CO_2H$	0.43	なし	20+
6	トリデカン酸	$C_{13}CO_2H$	0.45	なし	NT
7	ドデシルリン酸	$C_{12}-O-P(O)(OH)_2$	0.45	なし	NT

NT-試験

本発明は特に限定するものでなく、本明細書の開示から明らかなるように所期組成及び用途に応じて種々の組成物、使用及び有効な使用選択を含み、特定作業、組成又は使用に限定されず、当然のことながら用途と組成に応じて金属又は工具

に例えば浸漬、ポンプ、霧吹き、噴霧等の当業者に公知の任意の有効な施用手段により組成物を塗布、接触又は有効に提供するような作業を含む。本明細書で使用する全ての部及び百分率は特に指定しない限り重量に基づく。

以上、特定の態様について本発明を詳細に説明したが、以上の開示から他の態様及び作業方法も当業者に自明であるので、以上の記載は単に例示に過ぎず、本発明はこれらの態様に必ずしも限定されないと理解すべきである。従って、上記発明の精神の範囲内で実施可能な種々の変形が予想される。

【図 1】

ポリグルタミン酸とオルトリン酸のASTM D2783 四球 EPデータ

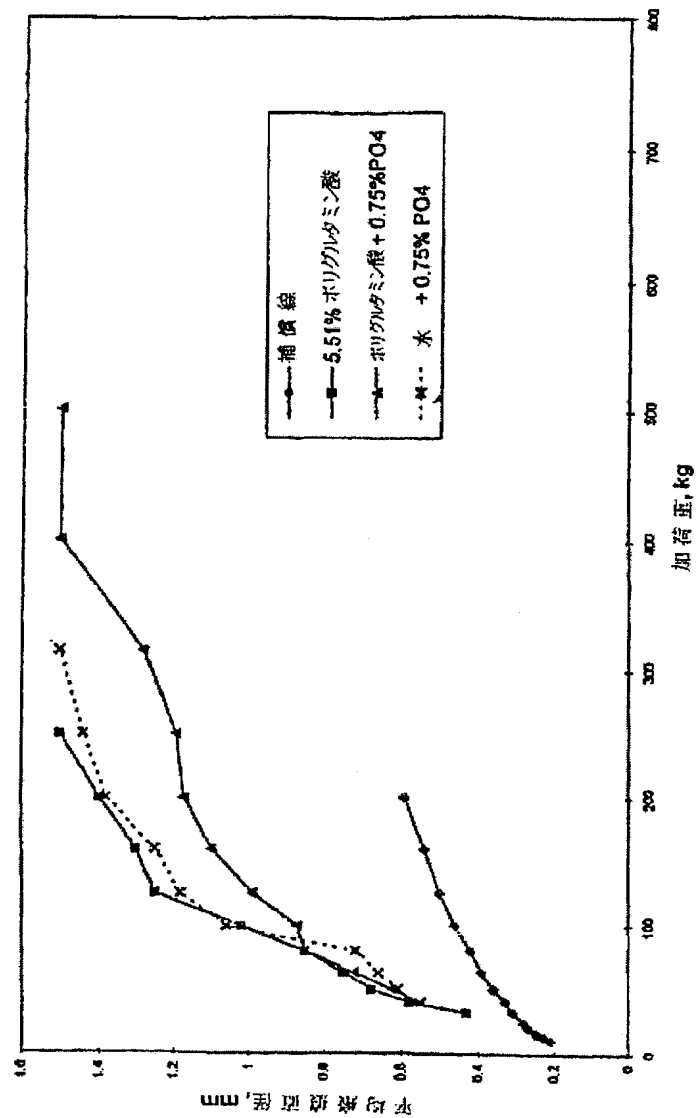
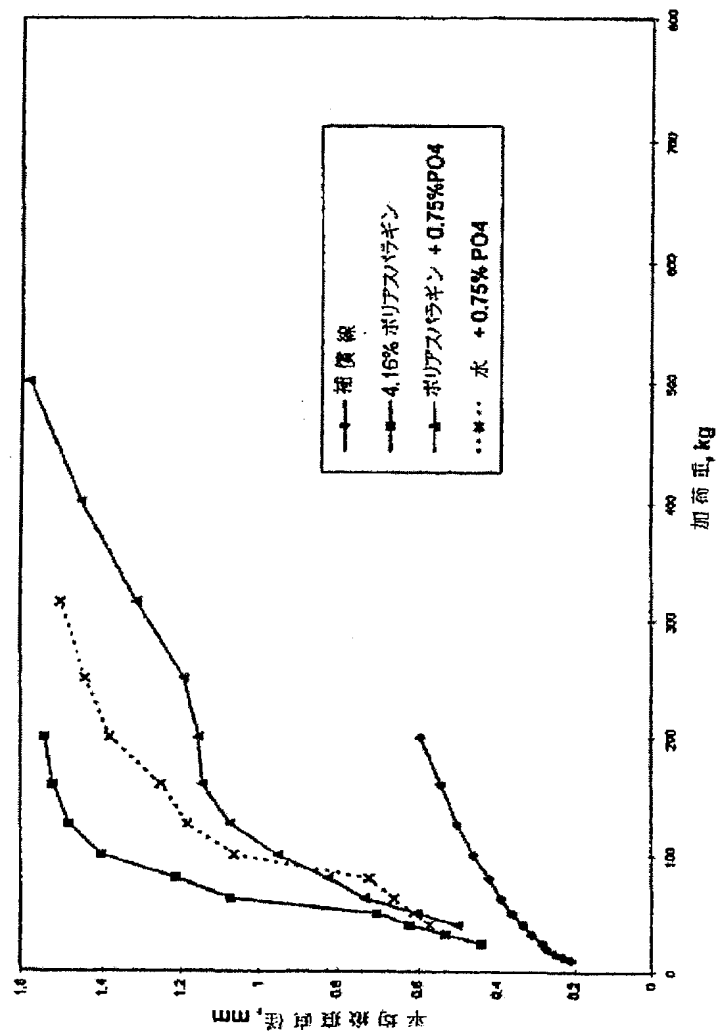


FIGURE 1

【図 2】

FIGURE 2

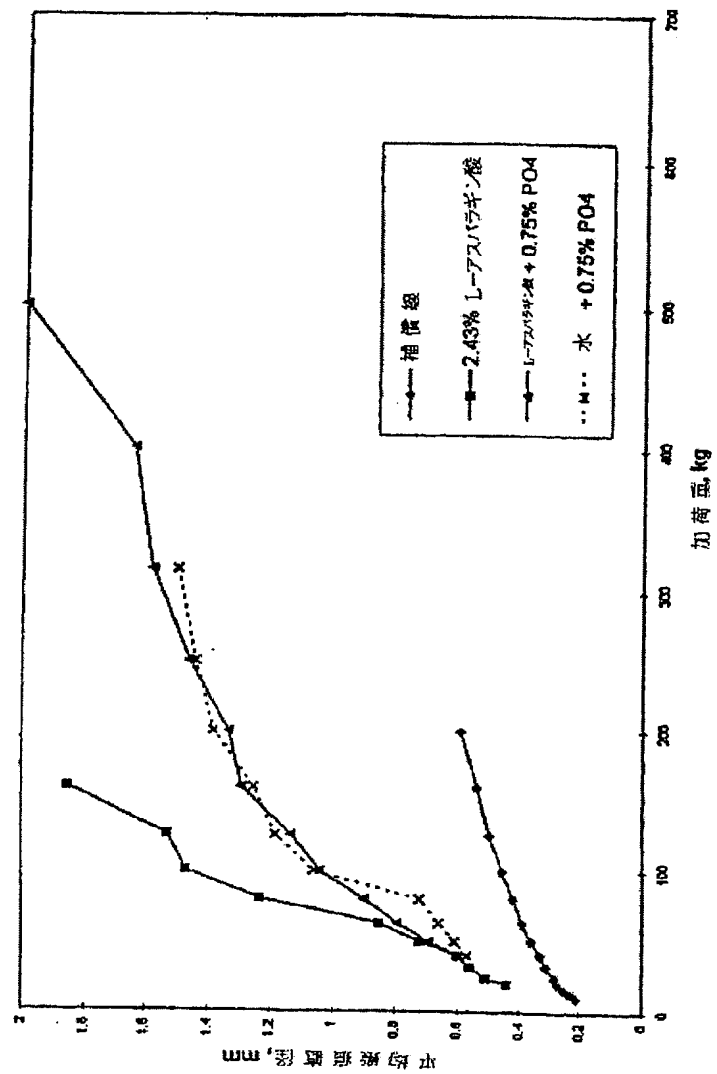
ポリアスバラギンとオルトリン酸のASTM D2783 四球 RPデータ



【図 3】

FIGURE 3

Ｌ－アスバラギン酸とオルトリン酸のASTM D2783 四球 EP 結果



【図 4】

Ｌ－アスパラギンとリン酸のASTM D 2783 四球 EP結果

FIGURE 4

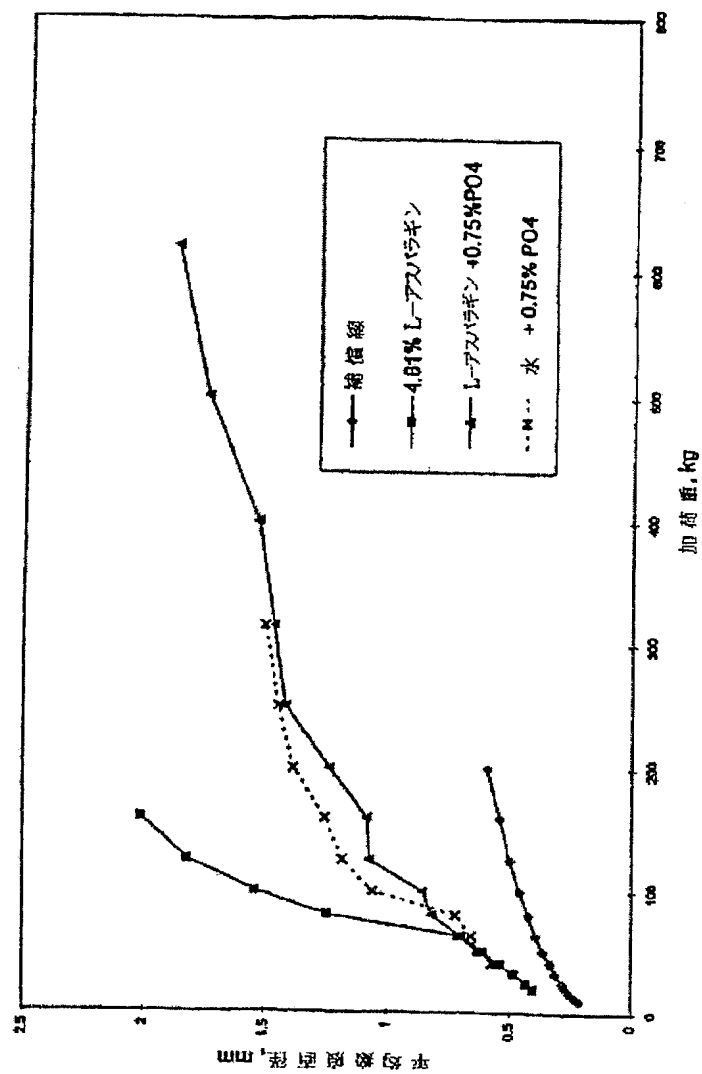
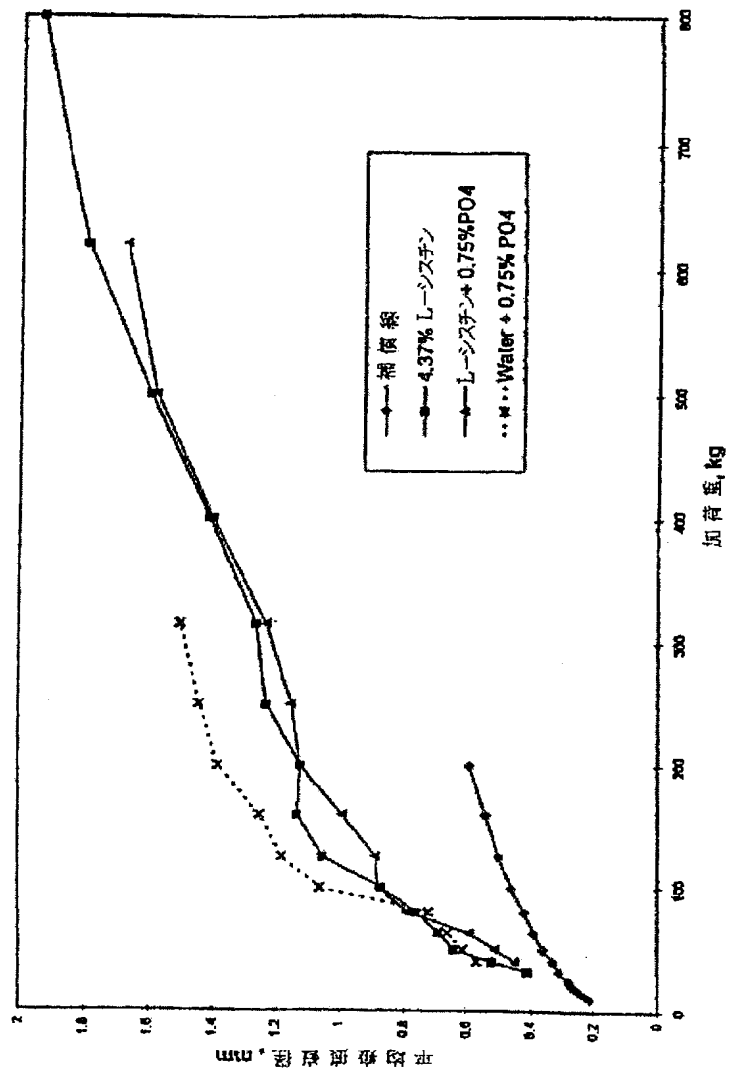


FIGURE 5

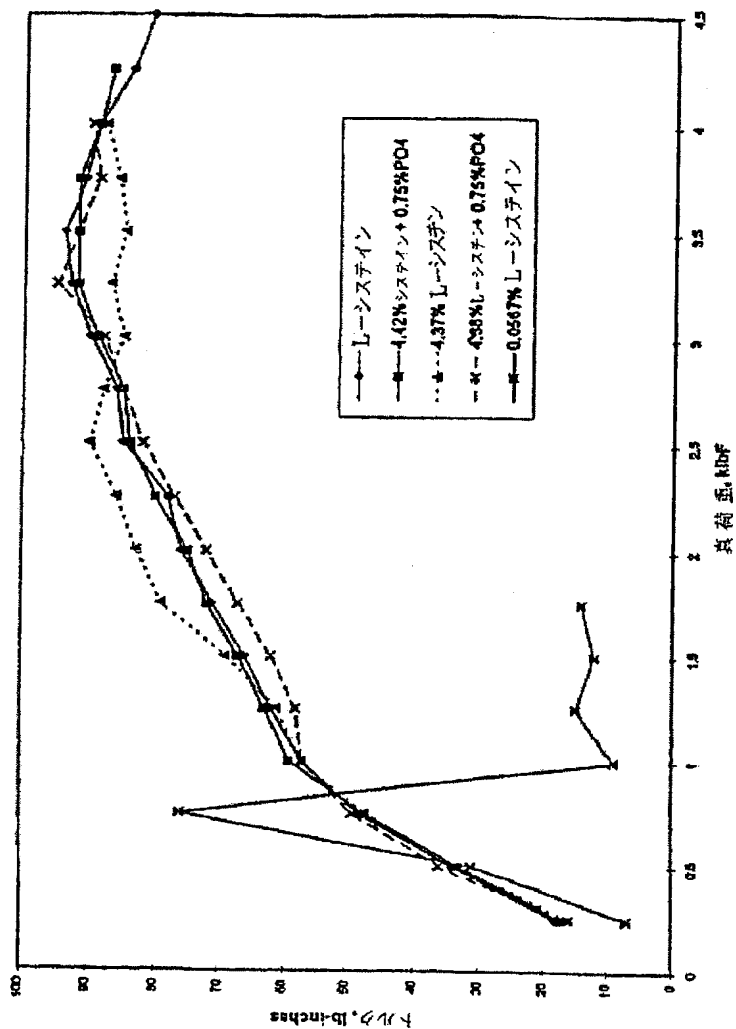
L-シスチンとオルトリン酸のASTM D 2783 四球 磨耗データ



【図 6】

FIGURE 6

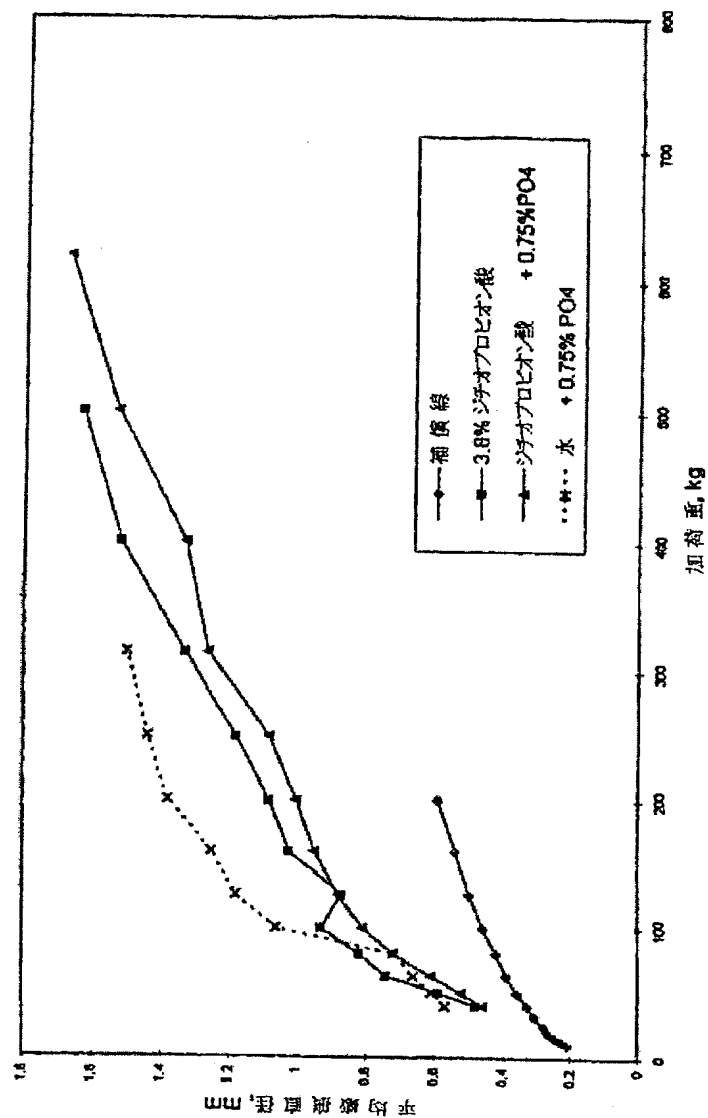
ASTM D3233 圧圧試験
 L-システインとL-システインの結果



【図 7】

FIGURE 7

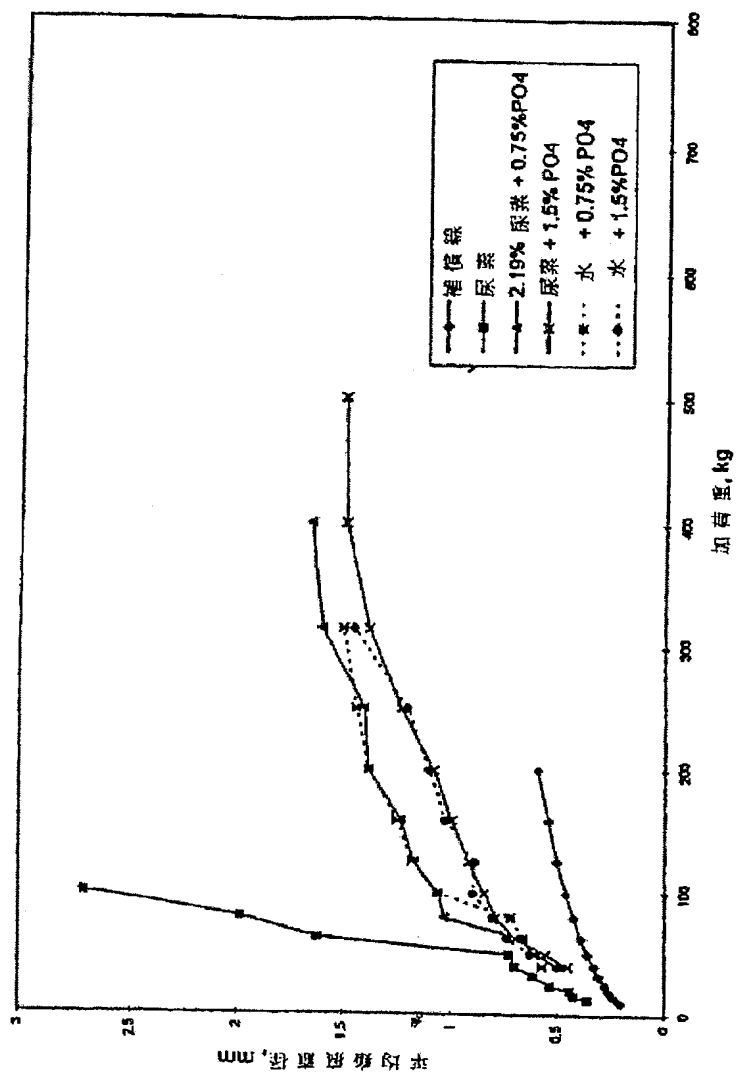
ジチオプロピオン酸とオルトリン酸のASTM D 2783 四球 EPデータ



【図 8】

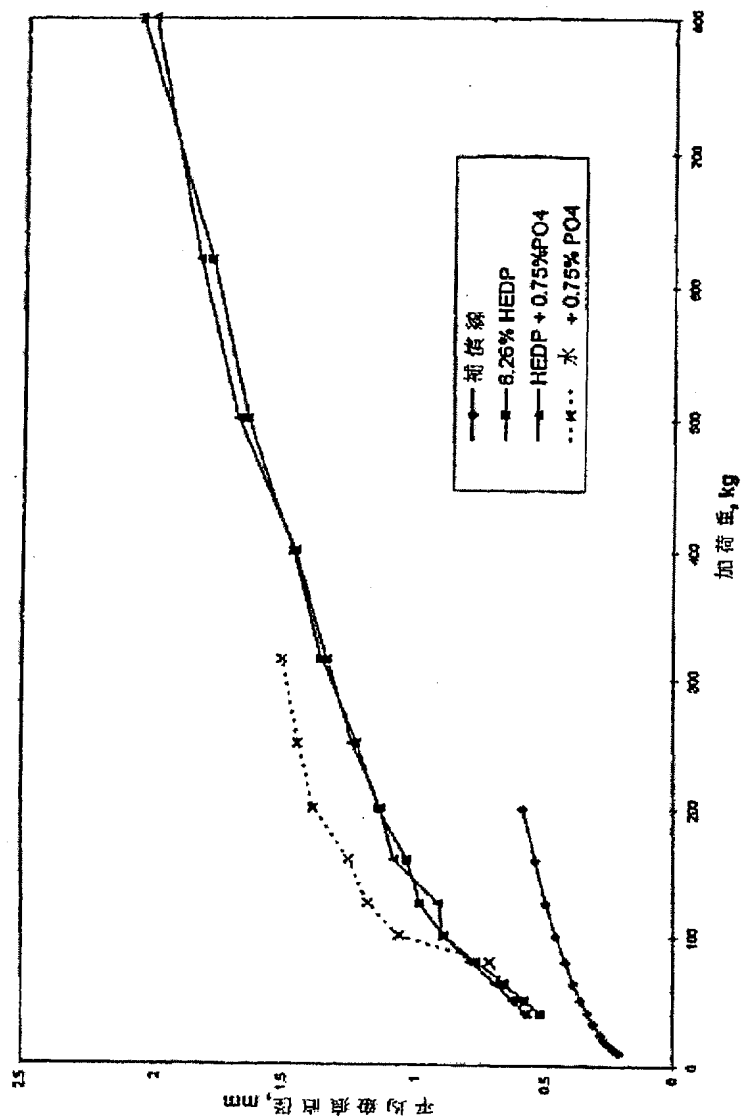
尿素とオルトリン酸のASTM D2783 四球 EPデータ

FIGURE 8



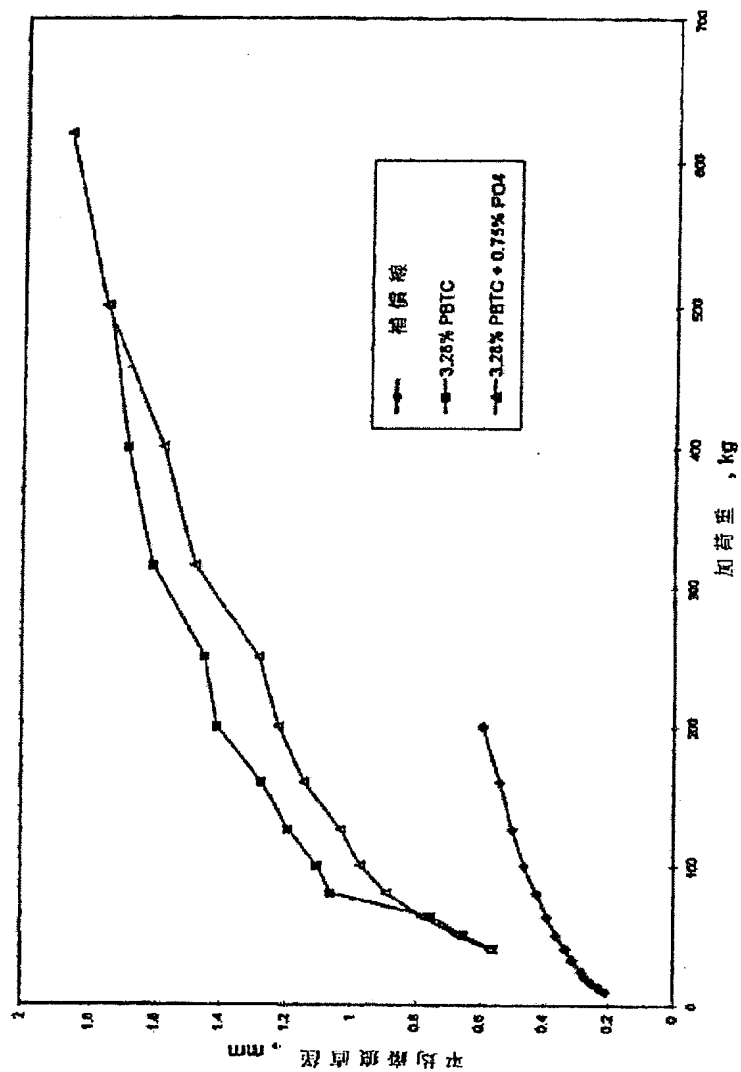
【図 9】

FIGURE 9
1-ヒドロキシエチルピペリジン-1,1-ジカルボキシ酸(HEDP)と
オルトリン酸のASTM D 2783 凹球 EPデータ



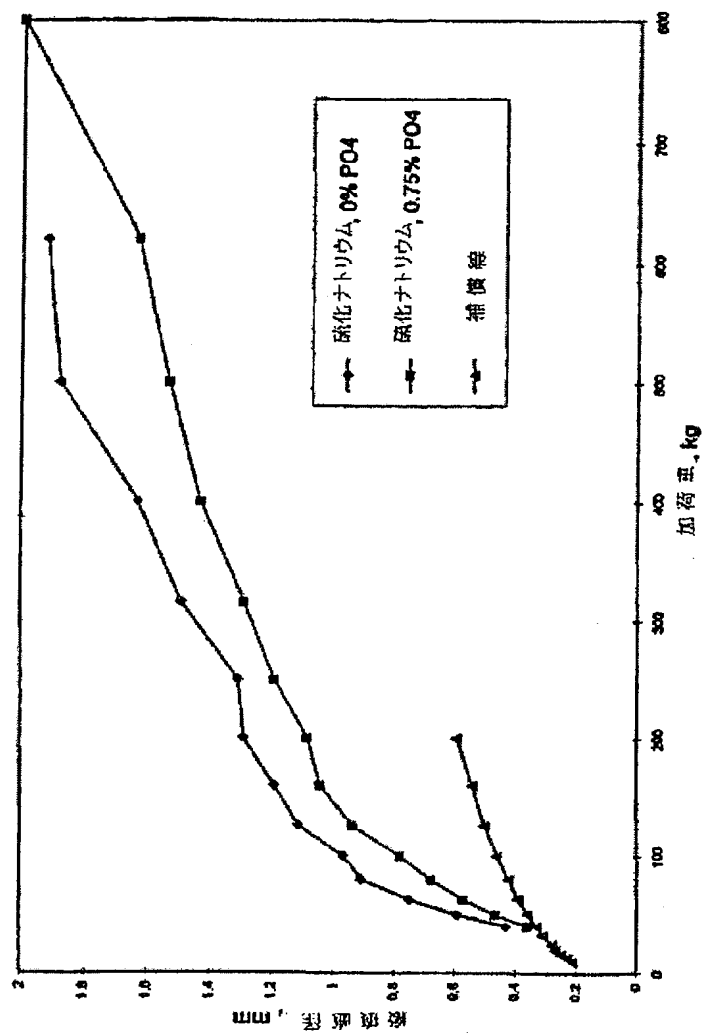
【図 10】

図10
2-ホスホノ-1,2,4-ブタントリカルボン酸のASTM D 2783 四球 磨データ



【図 11】

図11
4.38%酸化ナトリウム水溶液のASTM D2783 四球 EPデータ



【図12】

図12
2-ホスホノ-1,2,4-ブタントリカルボン酸(PBTC)の
ASTM D2783 四球 EPデータ

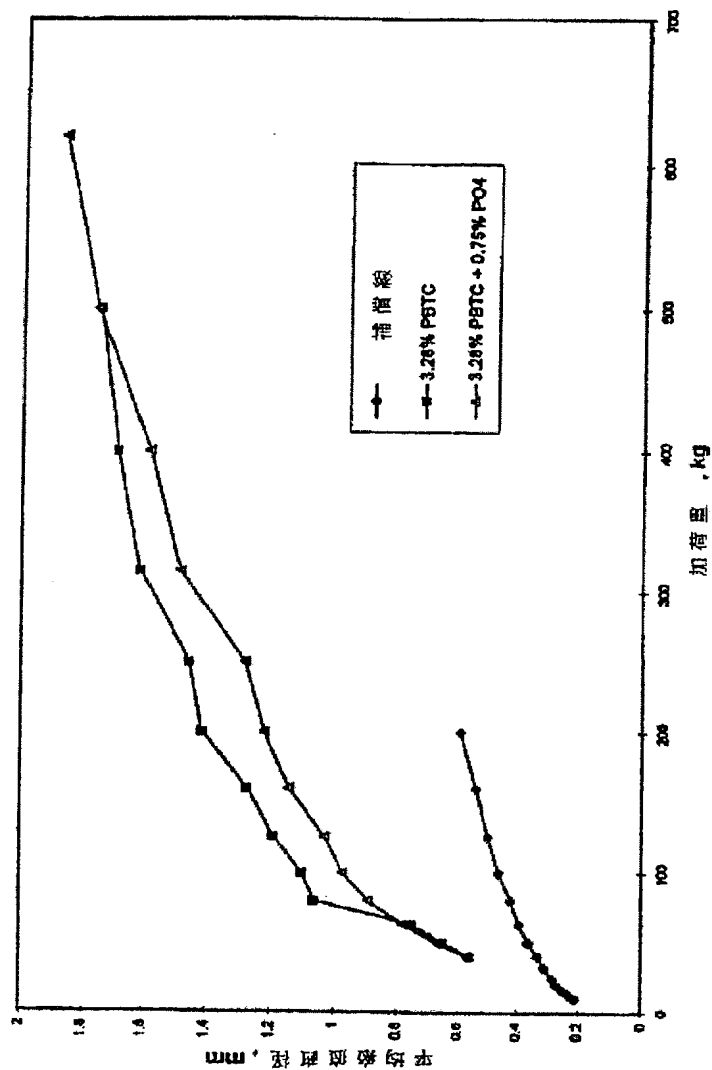
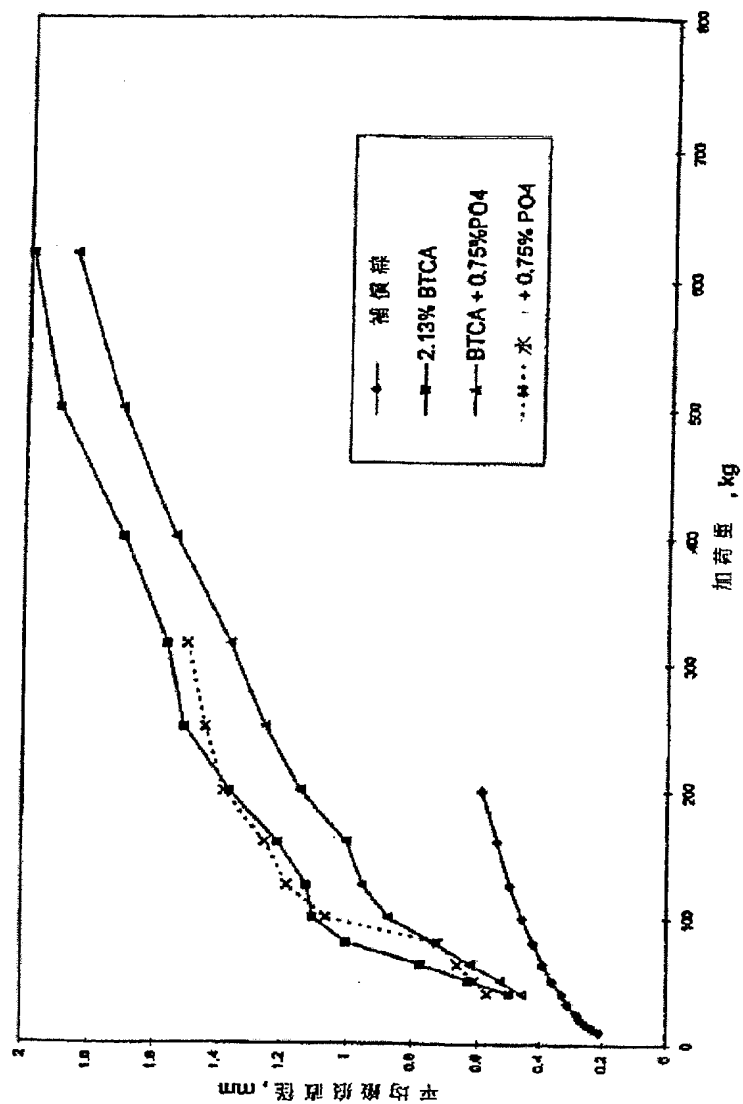
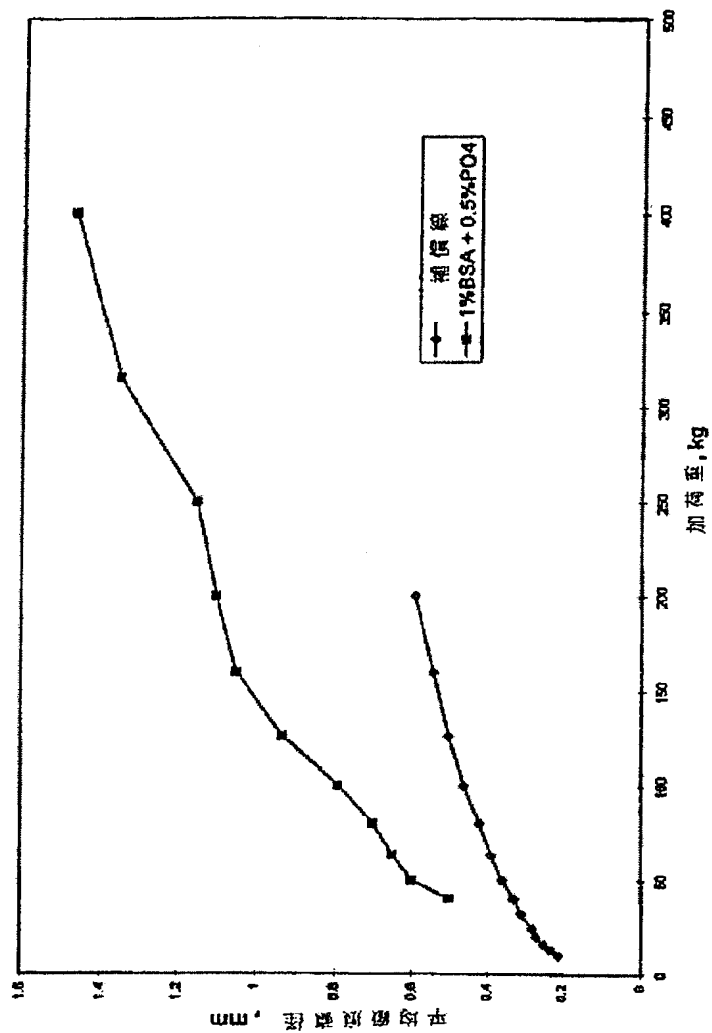


図13
1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸 (BTCA) とオルトリン酸の
ASTM D2783 試験データ



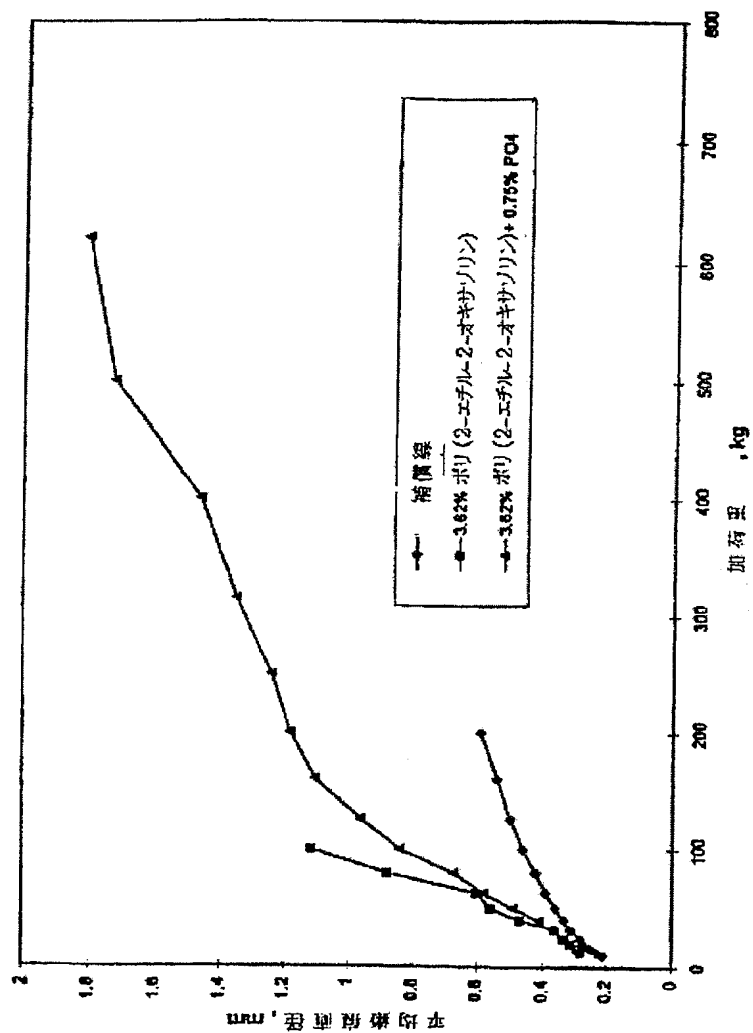
【図 1.4】

図1.4
0.75%ウシ血清アルブミン+0.5%オルトリン酸の
ASTM D2783 四球 EPデータ



【図15】

図15
ポリ(2-エチル-2-オキサリリン)のASTM D2783 四球EPデータ



【図16】

図16
リンゴ酸のASTM D2783 四球EPデータ

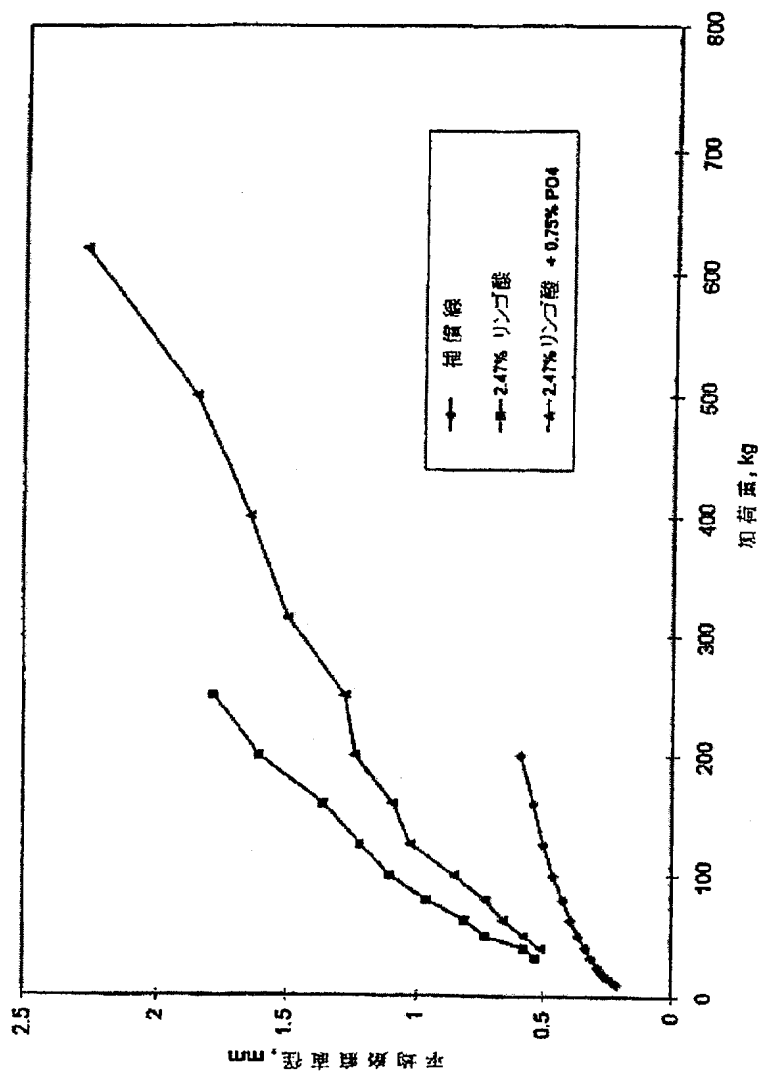


図17
スクシナミン酸のASTM D2783 四球 EPデータ

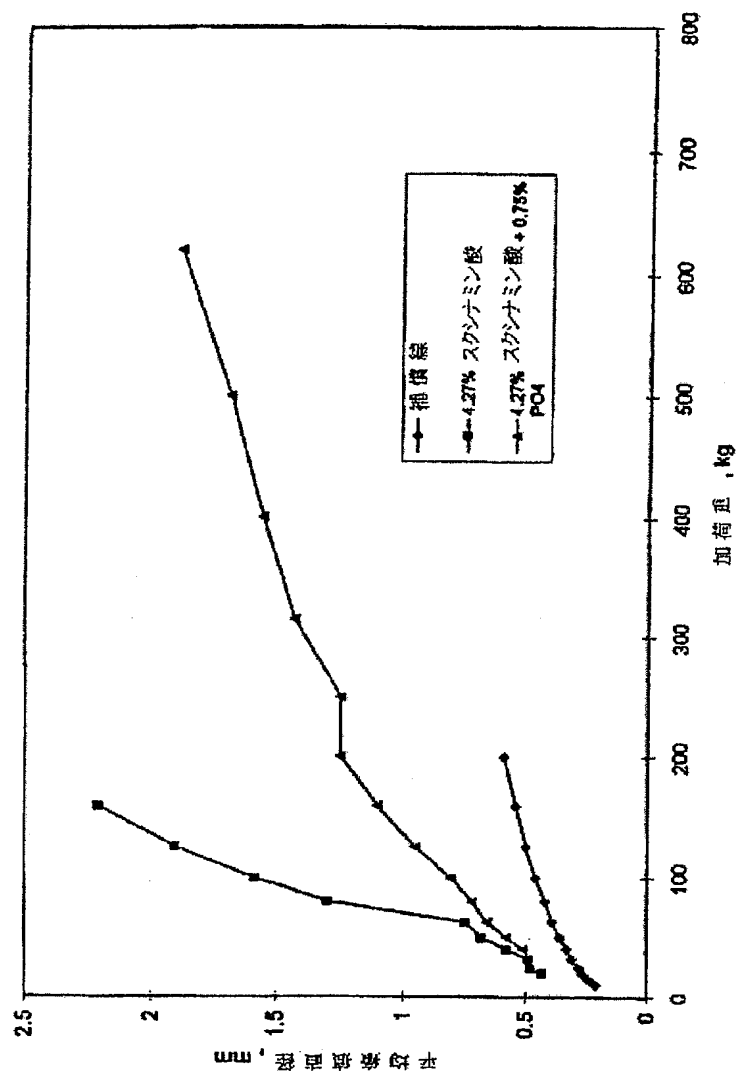
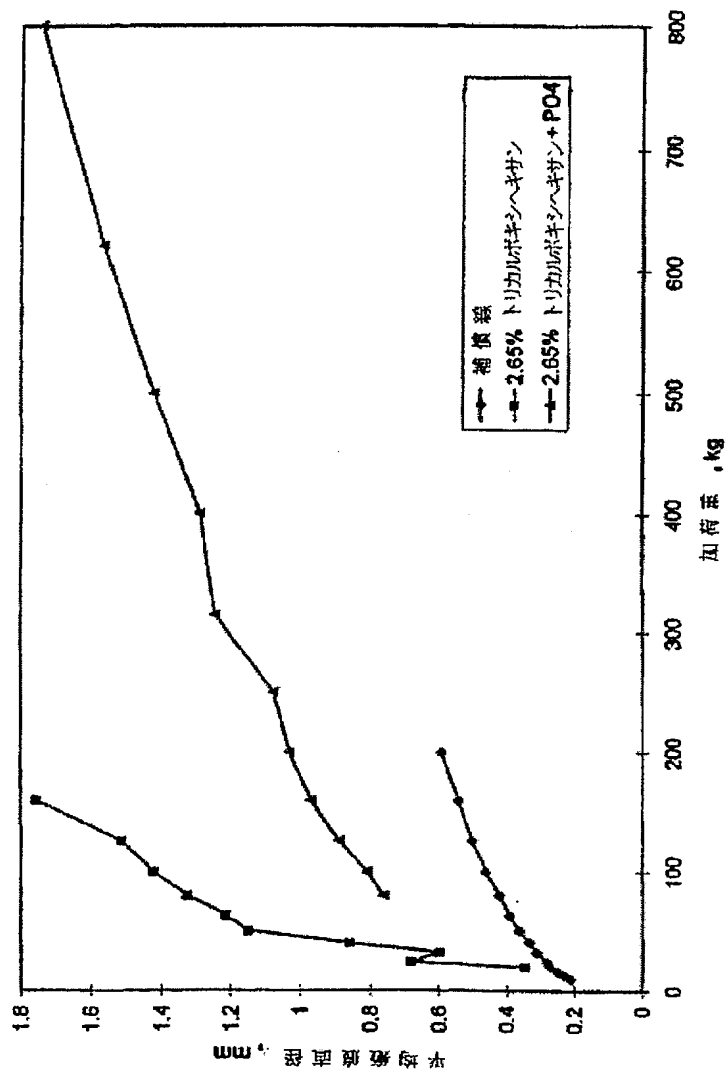


図18
トリカルボキシヘキサンのASTM D2783 四線 EPデータ



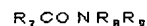
【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年12月17日（1998.12.17）

【補正内容】

請求の範囲

1. (a) 式：



(V)

〔式中、 R_7 、 R_8 及び R_9 は独立して水素、アルキル、官能化アルキル基、アリール、官能化アリール基、アルキルもしくはアリール基を含む官能基、 NH_2 、 NHR_{10} 又は $NR_{11}R_{12}$ であり、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は独立して水素、アルキル、官能化アルキル、アリール又は官能化アリール基であり、但し R_8 と R_9 はポリエチレンイミン以外のものであり、 R_7 が $MOOC(CH_2)_8-$ であるとき、 R_8 と R_9 は C_{1-4} ヒドロキシアルキル以外のものであり、 R_7 が C_{12-18} アルキルであるとき、 R_8 と R_9 はヒドロキシエチル以外のものであり、 R_8 と R_9 の一方がHであり、他方が C_{3-20} アルキルであるとき、 R_7 は $-CH_2CH_2COOH$ 、 $-CH=CHCOOH$ 又はオルトカルボキシフェニルから選択することができず、 R_8 又は R_9 の一方がHであり、他方が $CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ であるとき、 R_7 は炭素原子数8～22のアルキル基以外のものである〕により表されるアミド；

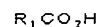
ポリアミド；

アミノ酸及びその塩又はエステル；

ポリアミノ酸及びその塩又はエステル；

モノ又はポリカルボン酸であるカルボン酸及びその塩又はエステル（但し（1）前記モノカルボン酸は炭素数1～6であり、場合により C_{1-6} アルコキシ

スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド又は官能化アミン塩及びその塩又はエステルから選択される官能基で官能化されており、前記モノカルボン酸は2-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ酪酸を含まず、（2）前記カルボン酸は式：



(1)

〔式(1)中、 R_1 は水素、 C_{1-6} アルキル、 R_2OR_3 （式中、 R_2 は C_{6-20} 直鎖又は分枝鎖アルキルであり、 R_3 は C_{1-6} 直鎖又は分枝鎖アルキレンである）又は R_4SR_5 （式中、 R_4 は C_{1-20} アルキルであり、 R_5 は C_{1-6} アルキレン又はヒドロキシアルキレンである）であり、 R_1 は β -カルボキシプロピル又は α -カルボキシメチル置換アルキル以外のものである〕により表される〕；
 ケト酸及びその塩又はエステル；

式：



〔式中、 R_{31} は水素、又は6～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル、アルケニル、アルコキシル基から選択され、 R_{32} は不存であるか、水素、又は1～6個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキレン、アルケニレン、アルコキシルもしくはアルキルアミノ基から選択され、 R_{33} は水素、又は6～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキルもしくはアルケニル基から選択され、 G は $-CO_2M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-SO_2OM$ 、 $-OPO(OM)_2$ 又は $-PO(OM)_2$ から選択され、 M は H 、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン又はアンモニウムであり、但し G がスルホン酸であるときには、 R_{31} と R_{32} は水素以外のものである〕により表されるアミン置換有機酸又はその塩；
 スルホン酸及びその塩；
 スルホン酸；
 メルカプタン、スルフィド、ジスルフィド又はポリスルフィド

から選択される硫黄化合物；
 メルカプトカルボン酸及びその塩又はエステル；
 置換アミノ酸及びその塩又はエステル；
 有機スルホン酸；
 硫化ナトリウム又は硫化カリウム、硫化水素ナトリウム又は硫化水素カリウム；

遊離酸又はその塩として存在するカルボン酸、硫酸、スルホン酸、リン酸及びホスホン酸から構成される群から選択される1種以上の部分を含む有機酸、又は場合によりスルホン、スルホンアミド、スルホン酸エステル、硫酸エステル、カルボン酸エステル、ケトン、アミド、アミン、エーテル、スルフィド、ジスルフィド又はアリールから選択される部分を含むその塩；

糖酸；

タンパク質；

式：



〔式中、 R_{30} は6～20個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル又はアルケニル基から選択され、 \times は不在であるか、又は $-CH_2-$

一、酸素、硫黄、 $-S-S-$ 及びアリールから構成される群から選択され、ここでアリールは非置換又は置換フェニルであり、 R_{31} は不在であるか、1～6個の炭素原子と場合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の非置換又は置換アルキレンもしくはアルケニレン基又は $(CH_2CH_2-O)_n$ （式中、 n は1～10である）から選択され、 G は $-OSO_2M$ 、 $-SO_2OM$ 、 $-OPO(OM)_2$ 又は $-PO(OM)_2$ から選択され、 M はH、アルカル金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン又はアンモニウムであり、但し、

1. \times がアリールであり且つ R_{31} が不在の場合には、 G は SO_2OM 以外のものであり、
2. \times が不在であるか又はメチレンである場合には、 G は $PO(OM)_2$ 以外のものであり、
3. G がリン酸である場合には、 R_{31} はリン酸で置換することができます、
4. \times が不在であるか又はメチレンもしくは酸素である場合には、 G はリン酸以外のものであり、
5. G がリン酸である場合には、 R_{31} は存在しなければならず且つ \times はメチレン以外のものであり、

6. Gが $-\text{SO}_2\text{OMe}$ であり且つXが不在であるか又はメチレンである場合には、 R_{30} と R_{39} はアルキル又はアルキレン以外のものである]により表される置換酸

を含む第1群(A)から選択される1種以上の水溶性成分と、場合により、
(b) リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸を含む第2群(B)から選択される1種以上の成分を含む潤滑機能有効量の液体潤滑剤組成物を含む金属工作用組成物。

2. 前記組成物が更に該組成物とその成分の会合又は被工作金属もしくは金属工作用工具もしくはその両者への前記組成物の施用による反応生成物を含む請求項1に記載の組成物。

3. 前記液体潤滑剤組成物が極圧、境界潤滑剤、単純膜もしくは耐摩耗又はその組み合わせから構成される群から選択される潤滑性をもつ請求項1に記載の組成物。

4. 前記液体潤滑剤組成物が極圧潤滑剤であり、前記(A)群成分が場合により C_{1-20} アルコキシ、スルホン、アルキレンホスホネート、スルフィド、官能化アミン及びその塩又はエステルから選択される官能基で官能化された炭素原子数1〜6のモノカルボン酸である請求項1又は3に記載の組成物。

5. 前記液体潤滑剤組成物が極圧潤滑剤であり、前記(A)群成分が化学構造 R_1COOH (式中、 R_1 は R_2OR_3 又は R_2SR_3 であり、 R_2 は C_{6-20} 直鎖又は分枝鎖アルキルであり、 R_3 は C_{1-6} 直鎖又は分枝鎖アルキレンであり、 R_4 は C_{1-2} アルキルであり、 R_5 は C_{1-6} アルキレン又はヒドロキシアルキレンである)をもつ請求項1又は3に記載の組成物。

6. 前記ポリカルボン酸がカルボン酸基を含む反復単位をもつポリマーを含む請求項1に記載の組成物。

7. 前記(A)群成分がアミド又はポリアミドであり、該ポリアミドが2個以上のアミド基を含む分子であるか又はアミド基を含む反復単位をもつポリマーである請求項1又は3に記載の組成物。

8. 前記ポリアミドがアミド基を含む反復単位をもつポリマーであるか、又は前

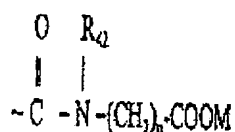
記アミドもしくはポリアミドが夫々水溶性アミドもしくは水溶性ポリアミドである請求項7に記載の組成物。

9. 前記アミドが式：



により表され、窒素が置換していてもよい化合物又はその塩である請求項7に記載の組成物。

10. 前記アミドが



(式中、nは独立して2～10の整数であり、R_qは水素又はC₁～C₂₀アルキルである)である請求項7に記載の組成物。

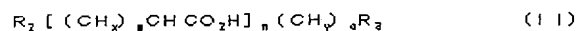
11. 前記アミドがアスパラギン、マレアミン酸、尿素、ビウレット、ポリアスパラギン、グルタミン、ポリ尿素、N，N-ジメチルアセトアミド、オレオアミド、グアニジン、ピログルタミン酸、ポリアクリルアミド、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、その塩及びその混合物から構成される群から選択される請求項7に記載の組成物。

12. 前記アミドがアスパラギン、マレアミン酸、尿素、ポリアスパラギン、グルタミン、ピログルタミン酸、ポリアクリルアミド、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)又はその塩及びその混合物から構成される群から選択される請求項11に記載の組成物。

13. 前記(A)群成分が式：



及び



〔式(II)中、R₂及びR₃は独立して同一又は異なり、独立して水素、酸素、又はアルキル及び／又はアリール、メルカプト、チオもしくはジチオ有機部分、

ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキルもしくは芳香族を含む有機基であり、 y は1又は2であり、 m は0～約40であり、 o は0～約18であり、 n は1～約5、000又は7、000以上であり、 m 、 n 及び o は独立した整数であり、但し R_1 は3-カルボキシプロピル又はカルボキシメチル置換アルキル以外のものである]により表されるその酸又は塩としてのカルボン酸である請求項1に記載の組成物。

14. 前記カルボン酸がN-ホスホノメチルグリシンと水溶性塩及びエステル；乳酸、ギ酸、グリコール酸、グリオキシル酸、グリセリン酸、オクチルチオ酪酸、オクチルチオプロパン酸、オクチルオキシプロパン酸、デシルオキシプロパン酸、ドデシルオキシプロパン酸、4-メチルチオ-2-ヒドロキシ酪酸とその塩及びエステル並びにその混合物から構成される群から選択される請求項13に記載の組成物。

15. 前記カルボン酸がN-ホスホノメチルグリシンとその水溶

性塩及びエステル、ギ酸とその塩及びエステル、乳酸とその塩及びエステル並びにその混合物から構成される群から選択される請求項14に記載の組成物。

16. 前記カルボン酸がポリアクリル酸、ブタンテトラカルボン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、ウンデカンジオン酸、プロパントリカルボン酸、酒石酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、イタコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、アコニット酸、ブラシル酸及びトリカルボキシヘキサンとその塩及びエステルから構成される群から選択されるポリカルボン酸である請求項1に記載の組成物。

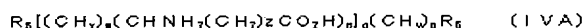
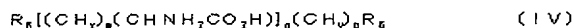
17. 前記ポリカルボン酸がポリアクリル酸、ブタンテトラカルボン酸、蔞酸、コハク酸、酒石酸、クエン酸及びトリカルボキシヘキサンとその塩及びそのエステルから構成される群から選択される請求項16に記載の組成物。

18. 前記ポリカルボン酸が1, 3, 6-トリカルボキシヘキサン酸もしくはその塩又は1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸もしくはその塩である請求項17に記載の組成物。

19. 前記 (A) 群成分がアミノ酸又はその塩である請求項 1 に

記載の組成物。

20. 前記アミノ酸がカルボン酸基とアミン基を少なくとも各 1 個ずつ含む天然アミノ酸及び合成化合物の両者を含み、式：



〔式 (I I I) 及び (I V) 中、 R_q 、 R_g 及び R_g は独立して水素、アルキルもしくはアリール、カルボキシル、カルボキシメチル、ヒドロキシアルキル又はアミンであり、 x 、 y 及び z は独立して同一又は異なり、1 又は 2 であり、 m 及び p は独立して同一又は異なり、0～6 であり、 r は独立して 1～10 の整数であり、但し n と o は少なくとも 1 でなければならず且つ独立して 1～6 の整数であり得る〕により表されるアミノ酸、その塩又はエステルから選択される請求項 19 に記載の組成物。

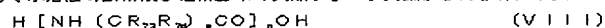
21. (A) 群成分がメチオニンヒドロキシ類似体、ポリアミノ酸、アミノ酸のホモポリマー、単一もしくは 2 個以上のアミノ酸もしくはその塩のランダムもしくはブロックコポリマーから選択される請求項 20 に記載の組成物。

22. 前記 (A) 群成分がポリアミノ酸又はその塩である請求項

1 に記載の組成物。

23. 前記ポリアミノ酸がポリアスパラギン酸とその塩及びポリグルタミン酸とその塩並びにその混合物から選択される請求項 22 に記載の組成物。

24. 前記ポリアミノ酸が合成により製造されるか、又は遊離ポリマーもしくは塩として水溶性の動物及び植物由来の天然タンパク質源から得られ、下式：



〔式 (V I I I) 中、 m は独立して 1～12 の整数であり、 n はアミノ酸が水溶性に保たれるように選択された独立して 2～約 2000 の整数であり、 R_{22} 及び R_{22} は独立して同一又は異なり、1 個のポリマー鎖内で異なってもよく、独立し

て水素、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}$
 H_2CH_3 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_x$ (式中、 $x=0\sim 20$ であり、 x は R
 $_{23}$ であり得る)、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SCH}_3$ 、フェニル、トリル、ヒドロキシフェニル、グアニジニル、ピロリジニ
 ル、 NH_2 、イミダゾイル、インドリル、アセ

トアミドから構成される]により表されるアミノ酸、その混合物である請求項22
 に記載の組成物。

25. 前記ポリアミノ酸成分がポリプロリン又はプロリンと別のアミノ酸もしくは
 その塩のコポリマー、又は酸性、塩基性もしくは中性アミノ酸又はその塩又はそ
 の混合物である請求項22に記載の組成物。

26. 前記酸性アミノ酸が、アスパラギン酸及びグルタミン酸とその異性体及びラ
 セミ体、 N 、 N -ジ(2-カルボキシメチル) N -メチルホスホン酸、 N -ホス
 ホノメチルグリシン、その塩、誘導体及びエステル、 O -ホスホセリン並びにそ
 の混合物から構成される群から選択される請求項19に記載の組成物。

27. 前記塩基性アミノ酸が、アルギニン、ヒスチジン、オルニチン、トリプトフ
 ァン及びその混合物から構成される群から選択される請求項19に記載の組成物。

28. 前記アミノ酸が硫黄含有アミノ酸である請求項19に記載の組成物。

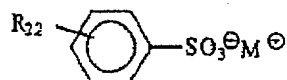
29. 前記硫黄含有アミノ酸が、システイン、シスチン、メチオニンヒドロキシ類
 似体、ホモシステイン、フェリニン、ベニシラミン、メチオニン、イソバルチン
 、ピタミニン、その塩及び

その混合物から構成される群から選択される請求項28に記載の組成物。

30. 前記アミノ酸がアラニン、チロシン、アスパラギン、バリン、グルタミン、
 グリシン、ヒドロキシプロリン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、
 セリン、トレオニン、チロキシン、ノルロイシン又はノルバリンから選択される
 請求項19に記載の組成物。

31. 前記(A)群成分が有機スルホン酸である請求項1に記載の組成物。

32. 前記有機スルホン酸が式：



(VII)

〔式(VII)中、 R_{22} は独立してアルキル、アルコキシ、水素、アリール、アミノアルキル、アミン、カルボキシル、ヒドロキシル又はアミドであり、 M は独立して水素、アルカリ金属、アンモニウム及び有機アンモニウム又はその混合物である〕により表される請求項31に記載の組成物。

33. 前記有機スルホン酸が置換基をもつアルキル基をもつ請求

項32に記載の組成物。

34. 前記有機スルホン酸が、4-オクチルベンゼンスルホン酸、2-オクチルベンゼンスルホン酸、3-オクチルベンゼンスルホン酸、4-ノニルベンゼンスルホン酸、2-ノニルベンゼンスルホン酸、3-ノニルベンゼンスルホン酸、4-デシルベンゼンスルホン酸、2-デシルベンゼンスルホン酸、3-デシルベンゼンスルホン酸、4-ウンデシルベンゼンスルホン酸、2-ウンデシルベンゼンスルホン酸、3-ウンデシルベンゼンスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、2-ドデシルベンゼンスルホン酸、3-ドデシルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属又はアンモニウム塩及びその塩から構成される群から選択される請求項31に記載の組成物。

35. 有機スルホン酸がアルカリ金属、アンモニウムもしくは有機アンモニウム塩又はその混合物として存在する請求項31に記載の組成物。

36. (A)群又は(B)群のホスホン酸が式：



〔式中、 n は1〜約5の整数であり、 R_{28} は独立して有機部分及びホスホノ有機部分、アミン含有有機部分又はその混合物で

あり、 R_{26} は独立して水素又はアルキル、アリール、ポリアルキレングリコール

、ポリプロピレングリコール、その混合物等を含む有機部分である）により表されるものから構成される群から選択される請求項 1 に記載の組成物。

37. 前記ホスホン酸が 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、ドデシルアミノビスメチレンホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、N-ホスホノメチルグリシン、2-ホスホノ-1, 2, 4-プタントリカルボン酸、ヒドロキシホスホノ酢酸、その塩又はその混合物から選択される請求項36に記載の組成物。

38. A群成分が式：



〔式中、 R_{27} は 6～20 個の炭素原子と場合により 1 個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル、アルケニル、アルコキシル又はアルキルアミノ基から選択され、 R_{28} は不存であるか、又は 1～6 個の炭素原子と場合により 1 個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アル

キレンもしくはアルケニレン、アルコキシル又はアルキルアミノ基から選択され、 G は CO_2M 、 OSO_2M 、 SO_2OM 、 $OPO(O M)_2$ 又は $PO(O M)_2$ が

ら選択され、 M は H、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、アンモニウム及びその混合物である〕のサルホン酸である請求項 1 に記載の組成物。
B群成分がリン酸である請求項 1 に記載の組成物。

39. スルホン酸がオクチルスルホン酸、オクチルスルホンプロパン酸、ドデシルスルホン酸、ドデシルスルホンプロパン酸、N-オクチルスルホン-β-アラニン、ノニルアミノスルホンプロパン酸、その塩又はその混合物から選択される請求項38に記載の組成物。

40. (A)群成分が式：



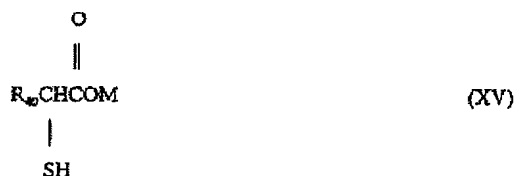
〔式中、 R_{29} は水素、又は 6～20 個の炭素原子と場合により 1 個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキル、アルケニルもしくはアルコキシル基から選択され、 R_{30} は不存であるか、又は水素、1～6 個の炭素原子と場

合により1個以上の酸素原子を含む直鎖又は分枝鎖の置換又は非置換アルキレン、アルケニレンもしくはアルコキシル基から選択され、

Gは CO_2M 、 OSO_3M 、 SO_2OM 、 $\text{OPO}(\text{OM})_2$ 又は $\text{PO}(\text{OM})_2$ から選択され、Mは水素、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン及びアンモニウム並びにその混合物である]のケト酸である請求項1に記載の組成物。B群成分がオルトリン酸である請求項1に記載の組成物。

41. 前記ケト酸がモノオクチルコハク酸、モノドデシルコハク酸、5-オキソヘキサデカン酸、その塩又はその混合物から選択される請求項40に記載の組成物。

42. (A)群成分が式：



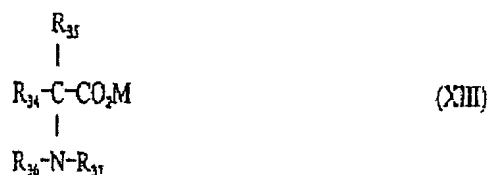
(式中、 R_{40} はアルキル C_{1-30} 又はカルボキシアルキル C_{1-30} であり、Mは水素、アルカリ金属、アンモニウム又はその混合物から選択される)により表されるメルカプトカルボン酸である請求項1に記載の組成物。

43. (A)群成分が式：



のアミン置換有機酸である請求項1に記載の組成物。

44. (A)群成分が式：



[式中、 R_{34} 、 R_{36} 、 R_{37} 及び R_{35} は独立して水素、アルキル、アリール、官能化アルキル、官能化アリール、アルカノール、ポリアルコキシ、アルケニル、硫

黄含有部分又はリン含有部分であり、 R_{24} と R_{25} は共有結合して環状アミノ酸を形成してもよく、Mは水素、アルカリ金属、アンモニウム、有機アンモニウム、又はその混合物から選択される]の置換アミノ酸である請求項1に記載の組成物。

45. 前記成分が L-アスパルチル- L-フェニルアラニン又はその塩もしくはメチルエステルから選択されるアミノ酸である請求項44に記載の組成物。

46. A群成分が式：



の置換酸である請求項1に記載の組成物。

47. 前記(A)群成分がニトリロトリ酢酸もしくはその塩、コ

ハク酸もしくはその塩、4-ヒドロキシ酪酸もしくはその塩、ジチオプロピオン酸もしくはその塩、ジヒドロシアセトンダイマー、エトキシ化ポリエチレンイミン、ポリグリオキシル酸もしくはその塩、マレイン酸モノアンモニウム又はマレイン酸ジアンモニウムから選択される請求項1に記載の組成物。

48. 前記成分がタンパク質である請求項1に記載の組成物。

49. 前記タンパク質が天然タンパク質である請求項48に記載の組成物。

50. 前記天然タンパク質がウシ血清アルブミン、ウシソマトトロピン、ゼラチン又はカゼインから選択される請求項49に記載の組成物。

51. 前記(A)群成分が有機酸である請求項1に記載の組成物。

52. 前記有機酸が遊離酸又はその塩として存在するリン酸又はホスホン酸から選択される請求項51に記載の組成物。

53. グルタミン酸又はその塩と硼酸を含む2成分を(A)群から使用する請求項1に記載の組成物。

54. ポリアスパラギン酸又はその塩とポリアクリル酸を含む2成分を(A)群から使用する請求項1に記載の組成物。

55. ポリアスパラギン酸カリウムとポリアクリル酸を含む2成

分を(A)群から使用し、リン酸、硼酸、ホスホン酸、亜リン酸及び次亜リン酸

から選択される成分を（Ｂ）群から使用する請求項54に記載の組成物。

56. （Ｂ）群成分を使用する請求項 1 に記載の組成物。

57. 前記（Ａ）群成分がポリアスパラギン、尿素、Ｎ－オクチルグルタミン酸又はその塩、スクシナミン酸又はその塩、ポリアクリルアミド、ポリ（２－エチル－２－オキサゾリン）、スクシナムド、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、マレアミン酸、ピログルタミン酸及びその塩から選択されるアミド又はポリアミドである請求項56に記載の組成物。

58. 前記（Ａ）群成分がアスパラギン酸、アスパラギン、アルギニン、グルタミン酸、オルニチン、ヒスチジン、セリン、グリシン、ポリグルタミン酸及びその塩から選択されるアミノ酸又はポリアミノ酸である請求項56に記載の組成物。

59. 前記（Ａ）群成分が４－ヒドロキシ酪酸、オキサミン酸、ポリグリオキシル酸、１，３，６－トリカルボキシヘキサン、スクシナミン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、蔞酸、マレイン酸、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸、Ｎ－ホスホノメチルグリシン、ポリアクリル酸、蟻酸又はその塩か

ら選択されるカルボン酸又はポリカルボン酸である請求項56に記載の組成物。

60. 前記（Ａ）群成分がウシソマトトロピン、ウシ血清アルブミン、グリセロール－２－リン酸又はその塩、２－メルカプトコハク酸又はその塩、ジヒドロキシアセトンダイマー、グルタミン、ジチオプロピオン酸、２，４，６－トリクロロフェノールから選択される請求項56に記載の組成物。

61. 前記（Ｂ）群成分が硼酸である請求項56に記載の組成物。

62. 前記（Ｂ）群成分がリン酸又はホスホン酸である請求項56に記載の組成物。

63. 前記リン酸がオルトリン酸である請求項62に記載の組成物。

64. 前記オルトリン酸がアルカリ金属、アンモニウム又はアルキルアンモニウムから選択されるカチオンをもつ１塩基、２塩基又は３塩基塩及びその混合物から構成される群から選択される請求項63に記載の組成物。

65. 前記リン酸がピロリン酸、メタリン酸、次亜リン酸、亜リン酸、ポリリン酸及びその混合物から構成される群からその塩として選択される請求項62に記載の組成物。

66. (B) 群成分が 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホ

スホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、ドデシルアミノビスメチレンホスホン酸、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、N-ホスホノメチルグリシン、2-ホスホノ-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、ヒドロキシホスホノ酢酸、その塩又はその混合物から選択される請求項56に記載の組成物。

67. (A) 群成分がポリアスパラギン酸、アスパラギン酸、尿素、リジン、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、L-グルタミン酸、L-アスパラギン酸、クエン酸、リンゴ酸、1, 3, 6-トリカルボキシヘキサン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸又はその塩から選択される請求項61に記載の組成物。

68. 前記(A) 群成分がポリアスパラギン酸又はその塩であり、(B) 群成分が1-ヒドロキシエチリデン-1-ジホスホン酸、 $K_2B_{10}O_{16}$ もしくは硼酸又は

その塩である請求項56に記載の組成物。

69. $K_2B_{10}O_{16}$ 、硼酸又はその塩から選択される(B) 群成分を使用する請求項61に記載の組成物。

70. 潤滑有効量の請求項1に記載の液体潤滑剤組成物を潤滑剤として金属に提供することを特徴とする金属工作方法。

71. 前記金属工作が金属成形及び／又は研削及び／又は金属除去を含む全金属工作作業を含む請求項70に記載の金属工作方法。

72. 前記金属工作が成形である請求項71に記載の金属工作方法。

73. 前記金属工作が研削である請求項71に記載の金属工作方法。

74. 金属工作用水溶性潤滑剤組成物を受容するのに有用な金属にこの組成物を供給する段階を含み、場合により前記金属工作用水溶性潤滑剤組成物を希釈し、前記組成物を前記金属に有効に提供するように施用(噴霧又は滴下)することにより金属の一部に場合により希釈するか又は希釈していない水溶性組成物を供給することを特徴とする請求項70に記載の金属工作方法。

75. 前記液体潤滑剤組成物が請求項4から69のいずれか一項に記載の組成物を含

む請求項70に記載の方法。

76. 1種以上の腐食防止剤を更に含む請求項1に記載の組成物。

77. 腐食防止剤が2, 2'-エチレンジオキシビス(エチルアミン)、トリオクチルアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、ポリエチレンジアミン及びN, N, N', N'-テトラキ

ス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、4-(アミノメチル)-1, 6-オクタジエン、イミノビスプロピルアミン又はビスヘキサメチレントリアミンから選択される長鎖置換モノ、ジ及びトリアミンである請求項76に記載の組成物。

78. 腐食防止剤がリジン又はオルニチンである請求項76に記載の組成物。

79. 腐食防止剤がDIPSO(3-[N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸)である請求項76に記載の組成物。

80. 腐食防止剤が1-メチルイミダゾール、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール又は1, 2-ジメチルイミダゾールから選択されるイミダゾールである請求項76に記載の組成物。

81. 腐食防止剤がトリエタノールアミンである請求項76に記載の組成物。

82. 金属工作部品又は被工作金属部品を含む製品であって、前記工作が有効量の請求項1に記載の液体潤滑剤組成物を前記金属に接触させるか又は提供することにより実施される前記製品。

83. 前記液体潤滑剤組成物が請求項4から69のいずれか一項に記載の組成物を含む請求項82に記載の製品。

84. 被工作金属の前記表面をまず洗浄した後、前記液体潤滑剤組成物で潤滑した請求項82に記載の製品。

85. チタン又はその合金の金属工作中に工具摩耗を低減する方法であって、前記金属工作が請求項1に記載の組成物を使用して工具を使用する金属工作作業を含み、(A)群成分がポリカルボン酸又はその塩もしくはエステルである前記方法

86. 前記ポリカルボン酸がポリアクリル酸、ブタンテトラカルボン酸、禰酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、ウンデカンジオン酸、プロパントリカルボン酸、酒石酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、イタコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、アコニット酸、ブラシル酸、トリカルボキシヘキサン又はその塩もしくはエステルから選択される請求項85に記載の組成物。
87. 前記ポリカルボン酸が1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、コハク酸又はその塩もしくはエステルから選択される請求項86に記載の方法。
88. (A) 群から選択される成分の量が組成物全体の約0. 1〜約75重量%である請求項1に記載の組成物。

89. (A) 群成分の濃度が組成物全体の約0. 25〜約25重量%である請求項88に記載の組成物。
90. (A) 群の成分と(B) 群の成分を使用する場合に、(B) 群から選択される成分の量が約0. 1〜約50重量%である請求項56に記載の組成物。
91. (B) 群の成分の濃度が組成物全体の約0. 25〜約15重量%である請求項90に記載の組成物。
92. (A) 群及び/又は(B) 群の2種以上の成分を使用する請求項56に記載の液体組成物。
93. (B) 群成分としてリン酸を使用し、リン酸の濃度が約0. 075%〜約50%である請求項62に記載の液体組成物。
94. リン酸の濃度が約0. 10〜約15重量%である請求項93に記載の組成物。
95. リン酸の濃度が約0. 10〜約10重量%である請求項94に記載の組成物。
96. (A) 群成分が塩又はその混合物であるか、(B) 群成分が塩又はその混合物であるか、(A) 群成分と(B) 群成分の両者が塩又はその混合物であるか、(A) 群成分と(B) 群成分のどちらも塩ではない請求項1に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/US 97/15241

4. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C18M173/E2 //C10N40:26		
According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
6. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C18M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are indicated in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of database and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Classification of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch. Week 9118 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E39, AN 91-128578 XP082049810 & JP 03 066 798 A (NEOS KK) , 22 March 1991 see abstract --- -/--	1-3, 7-10, 117-120, 150,156, 157, 163-169, 173-175, 181-184, 190-192, 196-198
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the classification of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may have some priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim(s) or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other event "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with P-a application but cited to substantiate the priority of theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with, or with some other state of the art, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document number of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 May 1998		Date of mailing of the international search report 03.06.98
Name and mailing address of the ISA Sangham Patents Corp., P.O. Box 8488 Richardson 2 TX 75081-8488 Tel: (972) 340-0040, Telex 373 683 spom Fax: (972) 340-3016		Authorized officer Hilgengo, K

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Exam. application No.
PCT/US 97/15241

C. (Continuation) Documents considered to be relevant		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claims
X	<p>DATABASE WPI Section Ch. Week 7938 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 79-553518 XW02049883 & JP 54 074 969 A (NIPPON PAINT CO LTD) , 15 June 1979</p> <p>see abstract</p> <p>---</p>	<p>1-3, 7-13, 117-120, 150, 156, 157, 163-169, 173-177, 181-184, 190-192, 196-202</p>
X	<p>US 4 425 248 A (A.B. PIOTROWSKI) 10 January 1984</p> <p>see column 4, line 14 - line 15; claims 1-3</p> <p>---</p>	<p>1-3, 7-10, 12, 13, 118, 120, 148, 150, 156-169, 173-175, 177, 178, 181-185, 190-192</p>
X	<p>GB 1 539 163 A (HEINZ BEREUTER) 31 January 1979</p> <p>see column 1, line 30 - line 61</p> <p>---</p>	<p>1-3, 7-11, 150, 156-159, 166-169, 173-176, 181-185, 190-192</p>
X	<p>US 3 787 227 A (M.S. HARANS) 22 January 1974 see column 2, line 10 - line 25</p> <p>---</p>	<p>1-3, 7-11</p>
X	<p>US 3 945 931 A (G. BUSST) 23 March 1976 see the whole document</p> <p>---</p>	<p>1-3, 7-10</p>
X	<p>GB 735 711 A (STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY) 24 August 1955 see page 4, line 37 - line 41</p> <p>---</p>	<p>1-3, 7-10</p>
X	<p>DATABASE WPI Section Ch. Week 9023 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 90-174295 XP002049884 & JP 02 113 082 A (DAIDO KAGAKU KOGYO KK) , 25 April 1990 see abstract</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	<p>1-3, 7-10, 12</p>

From PCT/US 97/15241 (Continuation of application 09/01, filed 1997)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/US 97/15241

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Description of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to state No.
X	US 3 840 449 A (F.G.MAGHE) 5 November 1974 see column 1, line 31 - line 34; examples 1-5 ---	1-3, 7-10,12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9537 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 95-281186 XP002865706 & JP 07 179 876 A [IDEMITSU KOSAN CO LTD]	1-3,7,9, 12,13, 113,132, 150, 166-169, 173-175, 177,178, 181-183, 185,190, 191 192, 196-198, 201,202, 205,207, 208
X	see abstract	1-3,7,9, 12,13, 35,114, 115,141, 150, 156-160, 163-169, 173-175, 177,178, 181 182-185, 190-192, 196-198, 201,202, 205,207, 208,213, 214,242
X	US 4 702 854 A (K.L. SNYDER) 27 October 1987 ---	
X	see column 2, line 43 - line 45 see column 2, line 57 - line 60 see column 3, line 16 - line 17 see column 5, line 27 - line 31 ---	

-/--

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1993)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/US 97/15241

C. CONTINUOUS AND DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Category of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant page No.
X	US 4 650 595 A (H. NAGAHORI) 17 March 1987	1-3, 7, 9, 35, 39, 40, 148, 150, 156-159, 161, 163-169, 173-175, 181, 182, 183, 185, 190-192, 196-198, 205, 207, 208, 213, 214, 242
X	see column 5, line 1 - line 48; claims 1, 17	
X	US 5 401 428 A (D.J. KALOTA) 28 March 1995	1-3, 18-20, 62, 150, 156, 157, 163-169, 180-183, 190-192, 205, 207, 208, 242
X	see column 1, line 57 - column 2, line 19	
X	GB 1 590 718 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) 8 February 1978	1-3, 78, 150, 156, 157, 166-169, 180-183, 190-192, 205, 207, 208
	see the whole document	
X	US 4 138 346 A (A. NASSY) 6 February 1979	1-3, 35-37, 150, 156-160, 163-169, 180-183, 185, 190-192, 205, 207, 208, 213, 214
X	see column 3, line 18 - line 21; claim 1	242

	-/--	

Form PCT/ISA/210 (publication of second sheet) (July 1997)

130-117

130-117

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Search Application No.
PCT/US 97/15241

C. (Continued from page 1) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document and, where appropriate, of the relevant passages	Referred to sheet No.
X	US 4 886 552 A (P. GUESMET) 14 November 1989 see column 1, line 15 - line 17; claims 1,6,12,14 ---	1-3,67, 149,150, 156,157, 163-169, 180-183, 185, 190-192, 205,207, 208,242
X	US 4 927 550 A (J.A. CUTCHER) 22 May 1990 see column 3, line 47 - column 4, line 3; claim 1 ---	1,2,5, 16,36, 37,150, 156-159, 163-169, 171, 180-183, 190,191, 194,207, 208,242
P,X	DE 195 32 208 A (TH. BOHNE) 6 March 1997 see page 4, line 28 see page 6; examples 13,14 ---	1-3,41, 80,109, 150,156, 157, 163-169, 180-183, 190-192, 205,207, 208,242
X	EP 0 041 927 A (CIBA-GEIGY) 16 December 1981 see claims 1,4,5,14 --- -/-	1,2,44, 150, 163-169, 180-183, 190,191, 207,208, 242

* See PCT/D/SA/CI (D) (Continuation of International Search Report) (July 1989)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 97/15241

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Number of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to class 610.
X	US 3 425 940 A (J.H. NORTON) 4 February 1969	1-3, 30-34, 150, 156-159, 163, 164, 166-169, 180-183, 185, 190-192, 205, 207, 208 242
X	see column 2, line 47 - line 69 see column 4, line 45 - line 57 ---	
X	EP 0 260 019 A (EXXON CHEMICAL PATENTS) 16 March 1988	1, 2, 5, 16, 87, 144, 150, 156-159, 163-169, 171, 180-183, 190-192, 194, 205, 207 208, 242
X	see page 1, line 2 see page 3, line 1 - line 7 ---	
P, X	WO 97 04052 A (MONSANTO) 6 February 1997	1-3, 18, 19, 35-37, 61, 62, 150, 156-159, 163-169, 180-183, 185, 190-192, 205, 207 208, 242
P, X	see page 3, line 24 - page 4, line 9; claim 19 see page 8, line 21 - line 38 --- -/--	

Form PCT/ISA/210 (continuation of Form PCT/ISA/210) 1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/US 97/15241

Citations of documents considered to be relevant		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9312 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 95-096935 XP002065707 & JP 05 039 493 A (SINTORATOR KK)</p>	<p>1,2,4,5, 15,16, 51,85, 89,150, 155,157, 163, 165-168, 170,171, 180-183, 190,191, 193,194, 204, 207-209, 234,242</p>
X	<p>see abstract</p>	
X	<p>--- US 2 231 220 A (F. SINGER) 11 February 1941</p> <p>see the whole document</p>	<p>1,2,150, 156-158, 163, 166-168, 181-183, 185,190, 191,200, 242</p>
X	<p>--- US 3 933 600 A (H. TADENUMA) 28 January 1976</p> <p>see column 1, line 62 - line 65 see column 2, line 25 - line 30</p>	<p>1,2,150, 156-158, 163, 166-168, 181-183, 190,191, 208,242</p>
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8718 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B22, AN 87-127164 XP002065708 & JP 62 070 493 A (YUSHIRO KAGAKU KOGYO KK)</p> <p>see abstract</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	<p>1,2,17, 48,150, 156,157, 163, 165-168, 180-183, 190,191, 207,208, 242</p>

File: PCT/US 97/15241 (2000-01-01) (1000-01-01)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Patent Application No.
 PCT/US 97/15241

Cited references, DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 586 711 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 16 March 1994	1,2,17, 22-25, 29,54, 56,104, 150,156, 157,163, 164, 166-168, 180-183, 190,191 207,208. 242
X	see page 3, line 37 - line 40; claim 6 see page 4, line 5 see page 4, line 29 - line 40 ---	
X	DATABASE WPI Section Ch. Week 9248 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 92-395751 XP002065709 & JP 04 296 395 A [NEOS KK]	1,2,4,5, 14,150, 156,157, 163, 166-168, 170,171, 179-183, 190,191, 193,194, 203, 207,208, 242
X	see abstract ---	
X	EP 0 043 182 A [USS ENGINEERS AND CONSULTANTS] 6 January 1982	1,2,5,6, 16,74, 150,156, 157,163, 164, 166-168, 171,172, 180-183, 190,191, 194
X	see claims 1,9 ---	195,207, 208,242
X	US 4 419 253 A [C.S. KENNEDY] 6 December 1983	1,2,5, 16,150, 156,157, 163, 166-168, 171, 180-183, 190,191, 194, 207-209, 242
	see column 1, line 1 - line 9; claim 1 --- -/--	

Form PCT/ISA/210 (part) (Rev. 01-01-95)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 97/15241

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Character of document, or classification, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 34 21 475 A (KAO CORP.) 20 December 1984 see the whole document -----	1,150, 163, 166-168, 181,190
X	US 3 079 340 A (T.E. REAMER) 26 February 1963 see the whole document -----	1,150, 163, 166-168, 181,190

Form PCT/IS/1A/2006 (publication of documents) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 97/15241

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established as respects of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos. ...
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos. ...
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos. ...
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in the international application, as follows:

See further information sheets

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not require payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos. ...
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos. ...

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 97/15241

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

The International Search Authority considers that there are several inventions claimed in the international application covered by the following groups:

Group I: claims 1, 2, 3, 7-13, 35-40, 66, 101, 111, 117-120, 139, 146, 148, 150, 156-169, 173-178, 181-192, 196-202, 207, 208, 213, 214, 222, 223, 242 as far as related to the group of amides.

Group II: claims 1, 2, 3, 7, 9, 12, 13, 35-40, 112-115, 131, 132, 141, 150, 156-169, 173-175, 177, 178, 181-192, 196-198, 201, 202, 205, 207, 208, 213, 214, 242 as far as related to the group of polyamides.

Group III: claims 1, 2, 3, 12, 13, 17, 18, 22-29, 35-40, 41, 48, 53-56, 63, 65, 68, 69, 77, 79, 95-104, 110, 116, 121-127, 142, 143, 150, 151, 156-169, 180-192, 205, 207, 208, 213-214, 216-221, 224, 230, 238, 239, 242, 243, 244 as far as related to the group of amino acids, salts and esters.

Group IV: claims 1, 2, 3, 18-21, 35-40, 57-62, 64, 73, 105-108, 128, 130, 137, 140, 147, 150, 153-169, 180-192, 205, 207, 208, 213, 214, 242 as far as related to the group of polyamino acids, salts and esters.

Group V: claims 1, 2, 3, 4, 5, 14, 15, 35-40, 50, 51, 67-69, 133-136, 149, 150, 156-169, 171, 179-194, 203-208, 213, 214, 242 as far as related to the group of monocarboxylic acids having one to six carbon atoms non functionalized or functionalized with C1-C20 alkoxy, sulfone, alkylene phosphonates, sulfide functionalized amines and the like, salts and esters with the proviso that this does not include the 2-hydroxybutyric acid and 3-hydroxybutyric acid.

Group VI: claims 1, 2, 3, 5, 6, 14, 16, 35-40, 52, 74-76, 83-93, 128, 129, 130, 138, 144, 145, 150, 156-172, 179-192, 194, 195, 205, 207-210, 213, 214, 231-237, 240-242 as far as related to the group of polycarboxylic acids, salts or esters.

Group VII: claims 1, 2, 3, 15, 35-40, 150, 156-169, 180-192, 205, 207, 208, 213, 214, 242 as far as related to the group of keto acids, salts and esters.

Group VIII: claims 1, 2, 3, 35-40, 47, 48, 150, 156-169, 180-192, 205, 207, 208, 213, 214, 215, 242 as far as related to the group of amine substituted organic acid(s) or salt(s) thereof.

Group IX: claims 1, 2, 3, 30-40, 150, 156-169, 180-192, 205, 207, 208, 213, 214, 242 as far as related to the group of sulfonic acids, salts thereof and organosulfonates.

Group X: claims 1, 2, 3, 35-40, 46, 150, 156-169, 180-192, 205, 207, 208, 213, 214, 242 as far as related to the group of mercaptocarboxylic acids, salts or esters.

Group XI: claims 1, 2, 3, 35-40, 150, 156-169, 180-192, 205, 207, 208, 213, 214, 242 as far as related to the group of sulfur compounds selected

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 97/15241

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

from mercaptan, sulfide, disulfide or polysulfide.

Group XII: claims 1, 2, 3, 35-40, 78, 150, 156-169, 180-192, 205, 207, 208, 213, 214, 242 as far as related to the group of sodium or potassium sulfide, sodium hydrogen or potassium hydrogen sulfide.

Group XIII: claims 1, 2, 3, 35-41, 49, 70, 89, 92, 109, 150, 152, 156-169, 180-192, 205, 207, 208, 213, 214, 225, 226, 242 as far as related to the group of organic acids containing one or more moieties selected from the group consisting of carboxylate, sulfate, sulfonate, phosphate and phosphonate or salts thereof.

group XIV: claims 1, 2, 3, 35-45, 47, 48, 81, 82, 125, 150, 156-169, 180-192, 205, 207, 208, 213, 214, 242 as far as related to the group of organic acids containing one or more moieties selected from the group consisting of carboxylate, sulfate, sulfonate, phosphate and phosphonate or salts thereof and additionally a moiety selected from the group consisting of sulfone, sulfonamide, sulfonic ester, sulfate ester, carboxylic ester, ketone, amide, amine, ether, sulfide, disulfide or aryl

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No.

PCT/US 97/15243

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4425248 A	10-01-1984	NONE	
GB 1539163 A	31-01-1979	AT 344854 B BE 855515 A CH 614735 A DE 2722819 A FR 2355098 A JP 1384552 C JP 52152808 A JP 61049393 B NL 7706375 A, B SE 444690 B SE 7706837 A	10-08-1978 03-10-1977 14-12-1979 22-12-1977 13-01-1978 26-06-1987 19-12-1977 29-10-1986 16-12-1977 28-04-1986 15-12-1977
US 3787227 A	22-01-1974	NONE	
US 3945931 A	23-03-1976	BE 820760 A CH 606397 A DE 2449445 A FR 2248317 A GB 1465719 A SE 404199 B SE 7413040 A SE 7713773 A	03-02-1975 30-11-1978 24-04-1975 16-05-1975 02-03-1977 25-09-1978 21-04-1975 05-12-1977
GB 735711 A		NONE	
US 3846449 A	05-11-1974	US 3873457 A US 3849321 A US 3809706 A US 3849454 A US 3746644 A US 3801609 A	25-03-1975 19-11-1974 07-05-1974 19-11-1974 17-07-1973 02-04-1974
US 4702854 A	27-10-1987	NONE	
US 4650595 A	17-03-1987	JP 1482002 C JP 59009396 A JP 63002319 B DE 3340551 A	27-02-1989 23-05-1984 18-01-1988 17-05-1984

Form PCT/US 97/15243 (Patent Family Report) (July 1997)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No.

PCT/US 97/15241

Parent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4650595 A		FR 2536086 A GB 2131449 A,B	18-05-1984 28-06-1984
US 5461428 A	28-03-1995	AU 8016794 A BR 9407778 A CA 2171564 A CN 1135234 A EP 0722483 A JP 9511259 T NO 961348 A PL 313736 A WO 9510583 A US 5616544 A	04-05-1995 16-03-1997 28-04-1995 06-11-1996 24-07-1996 11-11-1997 02-04-1996 22-07-1996 28-04-1995 01-04-1997
GB 156071B	08-02-1978	NONE	
US 4138346 A	06-02-1979	CA 1076545 A DE 2752218 A	29-04-1988 08-06-1978
US 4830552 A	14-11-1989	FR 2614312 A AU 600122 B AU 1511008 A CA 1337075 A CN 1011595 B DE 3870303 A DK 219788 A EP 0288375 A FI 081913 A,B IE 61691 B IN 171118 A JP 1719757 C JP 4085716 B JP 63284294 A PT 87320 B ZA 8802823 A	28-10-1988 02-08-1990 27-10-1988 19-09-1995 13-02-1991 27-05-1992 25-10-1988 26-10-1988 25-10-1988 16-11-1994 25-07-1992 14-12-1992 03-02-1992 21-11-1988 31-08-1992 24-10-1988
US 4927550 A	22-05-1990	CA 1335235 A EP 0381377 A JP 2240286 A	18-04-1995 08-08-1990 25-09-1990

Class: PCT/US 97/15241 (patent family member) (July 1997)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.

PCT/US 97/15241

Parent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19532206 A	06-03-1997	WO 9708279 A	06-03-1997
EP 41927 A	16-12-1981	CA 1161633 A	07-02-1984
		JP 57629582 A	17-02-1982
		US 4366076 A	28-12-1982
US 3425940 A	04-02-1969	NONE	
EP 260019 A	16-03-1988	AU 595637 B	05-04-1990
		AU 7774287 A	03-03-1988
		CA 1294511 A	21-01-1992
		JP 63095297 A	26-04-1988
		MX 169434 B	05-07-1993
		US 4938891 A	03-07-1990
		ZA 8706278 A	23-02-1988
WO 9704052 A	06-02-1997	AU 6762596 A	18-02-1997
		NO 980239 A	19-03-1998
US 2231228 A	11-02-1941	NONE	
US 3933660 A	20-01-1976	NONE	
EP 586711 A	16-03-1994	JP 6023459 A	01-02-1994
		JP 5306479 A	19-11-1993
		JP 5269536 A	19-10-1993
		DE 69303557 D	14-08-1996
		DE 69303557 T	06-03-1997
		WO 9319225 A	30-09-1993
EP 43182 A	06-01-1982	US 4474669 A	02-10-1984
		AT 10111 T	15-11-1984
		AU 545071 B	27-06-1985
		AU 7123781 A	10-12-1981
		BR 0103451 A	24-02-1982
		CA 1162528 A	21-02-1984
		JP 1623662 C	18-11-1991
		JP 2050960 B	05-11-1990
		JP 57012096 A	21-01-1982
		PT 73094 B	05-07-1982

Form PCT/ISA/210 (2nd version) (July 2000)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Search Application No.

PCT/US 97/15241

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 43182 A		US 4411145 A	25-10-1983
US 4419253 A	06-12-1983	NONE	
DE 3421475 A	20-12-1984	JP 2949114 B	10-05-1990
		JP 59227990 A	21-12-1984
		FR 2547312 A	14-12-1984
		GB 2142650 A, B	23-01-1985
US 3079340 A	26-02-1963	NONE	

Form PCT/ISA/210 (part of family) January 1, 1998

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ZW

(72)発明者 ハーゼル, チモシー・ケー

アメリカ合衆国、ミズーリ・63108、セント・ルイス、ウエストミンスター・プレイス・4614

(72)発明者 シルバーマン, デビッド・シー

アメリカ合衆国、ミズーリ・63017、チエスターフィールド、ストローブリッジ・コート・14314

(72)発明者 トウ, ジェイコブ・エス

アメリカ合衆国、ミズーリ・63021、ポールウィン、ワインディング・パス・709

(72)発明者 チョー, ウインザー・アール

アメリカ合衆国、ミズーリ・63038、グレンコー、リッジウッズ・マノア・ドライブ・718